

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université A. M. OULHADJ - Bouira  
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées  
Département de Génie des Procédés



# Mémoire

Présenté par

**M<sup>elle</sup> MANSOURI Sara**

**M<sup>elle</sup> SADI Zahida**

Pour l'obtention du diplôme de

## MASTER

Filière: Génie des Procédés  
Spécialité : Génie Chimique

### DEFLUORURATION PAR ADSORPTION SUR LA POUDRE DE MARBRE

A présenter le 13 /01 /2020

Devant le jury composé de :

Mme ZAABAR A.	MCA	UAMO, Bouira	Présidente
Mme ELHANAFI N.	MCB	UAMO, Bouira	Examinatrice
Mr AOUDJIT F.	MCB	UAMO, Bouira	Examineur
Mme MANSOURI L.	MAA	UAMO, Bouira	Encadreur
Mr LOUNICI H.	Professeur	UAMO, Bouira	Encadreur





## Remerciements

Au terme de ce travail, nous remercions Dieu tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il nous a donné durant toutes ces années d'étude.

Il s'est agréable de remercier tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce modeste travail et en particulier :

**Mr LOUNICI H. et Mme MANSOURI L.,**

qui ont accepté de diriger ce travail, nous leur exprimons ici toute notre gratitude pour leur soutien et leurs précieux conseils. Notre très grande reconnaissance va à **Mme ZAABAR A.**, pour l'honneur qu'elle nous fait de présider le jury.

Nous adressons également nos sincères remerciements aux membres du jury : à **Mme ELHANAFI N.** et **Mr AOUDJIT F.** pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail, en acceptant de le juger.

A tous les étudiants de Génie Chimique et à nos enseignants du Département de Génie des Procédés, pour leur soutien moral et leur accueil chaleureux.

Nos collègues et amis pour leurs encouragements et leurs aides durant la réalisation de ce travail.



# *Dédicaces*

*Je dédie ce mémoire*

*A mes chers parents, ma mère et mon père*

*Pour leur patience, leur amour, leur soutien et leur  
encouragement.*

*A mes frères.*

*A ma cousine et son fils **Abdellah***

*A mes amies et camarades.*

*Sans oublier tous mes professeurs du primaire,  
du moyen, du secondaire et de l'enseignement  
supérieur.*

**MANSOURI Sarah**

# Dédicaces

*Je dédie ce mémoire*

*A mon père ربي یرحمه*

*A ma mère,*

*Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect,  
mon amour éternel et ma considération pour les  
sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction  
et mon bien être,*

*A mon frère et ma sœur Brahim et Nassima,*

*A mon fiancé Hamid,*

*A ma meilleure amie Sarah.*

*SADI Zahida*

# Sommaire

---

## Liste des abréviations

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

## Chapitre I : Généralités sur le fluor

I.1. Introduction .....	3
I.2. Carte d'identité.....	3
I.3. Découverte du fluor. ....	3
I.4. Caractéristiques physiques et chimiques de fluor .....	5
I.5. Hydrogéologie et origine des eaux fluorées.....	7
I.5.1. La nature des roches de l'aquifère. ....	7
I.5.2. Le temps de contact entre l'eau et les minéraux fluorés.....	8
I.5.3. Le contrôle chimique des eaux.....	8
I.6. Problème du fluor dans le monde. ....	9
I.6.1. Cas particulier du Sénégal .....	10
I.6.2. Fluorose endémique en Algérie. ....	11
I.7. Effet des ions fluorures sur la santé. ....	12
I.7.1. Effets bénéfiques .....	12
I.7.2. Effets toxiques .....	12
I.7.2.1. La fluorose dentaire .....	13
I.7.2.2. La fluorose osseuse. ....	14
I.7.2.3. Le fluorure et le cancer. ....	15
I.8. Présence du fluor dans notre environnement. ....	16
I.8.1. Evaluation des taux moyens du fluor dans notre environnement. ....	16
I.8.1.1. Evaluation du taux du fluor dans l'air.....	16
I.8.1.2. Evaluation du taux du fluor dans l'eau de mer.....	16
I.8.1.3. Evaluation du taux du fluor dans les eaux non salées.....	17
I.8.1.4. Evaluation du taux du fluor dans les roches et les divers types de sols .....	17
I.8.2. Emissions d'origine volcanique. ....	17
I.8.3. Emissions d'origine anthropique. ....	18
I.8.4. Les molécules organiques fluorées présentes dans les plantes. ....	18
I.9. Exposition. ....	18
I.10. Traitement. ....	19

# Sommaire

---

I.11. Applications.....	19
I.12. Conclusion.....	20

## Chapitre II : La défluoruration de l'eau par adsorption

II.1. Introduction.....	21
II.2. Définition de la défluoruration.....	21
II.3. Procédés de la défluoruration des eaux.....	21
II.3.1. Traitements chimiques.....	21
II.3.1.1. La précipitation.....	21
II.3.2. Traitements physico-chimiques classiques.....	22
II.3.2.1. L'échange d'ions.....	22
II.3.2.2. La coagulation – floculation.....	23
II.3.2.3. L'adsorption.....	23
II.3.3. Traitements physico-chimiques par les procédés à membranes.....	24
II.3.3.1. L'électrodialyse.....	25
II.3.3.2. L'osmose inverse (OI).....	25
II.3.3.3. La nanofiltration (NF).....	26
II.3.4. Traitements électrochimiques.....	26
II.3.4.1. L'électrocoagulation (EC).....	26
II.4. Méthodes d'analyse des fluorures.....	26
II.4.1. Dosage volumétrique.....	27
II.4.2. Dosage colorimétrique.....	27
II.4.3. Dosage gravimétrique.....	27
II.4.4. Dosage potentiométrique.....	28
II.4.5. Dosage par électrode spécifique.....	28
II.5. Conclusion.....	28

## Chapitre III : Matériels et méthodes

III.1. Matériels utilisés.....	29
III.2. Réactifs utilisés.....	30
III.2.1. Réactifs minéraux.....	30
III.2.2. Réactif naturel.....	31
III.3. Détermination des caractéristiques physiques de l'adsorbant.....	32

# Sommaire

---

III.3.1. Analyse de la poudre de marbre.....	32
III.3.2. Les masses volumiques.....	33
III.3.2.1. Masse volumique apparente.....	33
III.3.2.2. Masse volumique réelle.....	34
III.3.3. Détermination du point isoélectrique.....	35
III.4. Etude de l'adsorption des ions fluorures.....	36
III.4.1. Préparation des solutions.....	36
III.4.2. Essais d'adsorption en batch.....	37
• Effet combiné de la masse d'adsorbant et de la concentration initiale du fluor sur l'abattement du fluor.....	37
• Effet du pH.....	37
• Effet de la quantité d'adsorbant.....	37
• Effet de la concentration initiale du fluor.....	37
• Effet de la température.....	37
• Effet de la vitesse d'agitation.....	38
III.4.3. Dispositif expérimental (Jar test).....	38
III.5. Méthode d'analyse et élimination des fluorures.....	38
III.5.1. Mesure de la teneur en ions fluorures par potentiométrie.....	38
III.5.2. Principe de la méthode.....	39
III.5.3. Procédure expérimentale.....	40

## Chapitre IV : Résultats et discussions

Etude paramétrique de l'adsorption.....	41
VI.1. Influence de la concentration initiale du fluor.....	41
VI.2. Influence du pH.....	42
VI.3. Influence de la quantité d'adsorbant.....	44
VI.4. Effet combiné de la masse d'adsorbant,et de la concentration initiale de fluor sur l'abattement de fluor.....	45
VI.5. Influence de la vitesse d'agitation.....	48
VI.6. Influence de la température.....	50
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>52</b>

## Références bibliographiques

## Liste des abréviations

**°A:** Angstrom ( $1^\circ\text{A} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ mètre}$ )

**CMA :** Compagnie Maritime d'Affrètement

**eV:** Electro-Volt

**INSP :** Institut National de la Santé Publique

**ISN :** Institut Sénégalais de Normalisation

**O.M.S :** Organisation Mondiale de la Santé

**pm :** Picomètre ( $1\text{pm} = 10^{-12} \text{ mètre}$ )

**ppm :** Partie par millions

**SPADNS:** Sulfanic acid azochromotrop  $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{N}_2\text{Na}_3\text{O}_{11}\text{S}_3$  (Azochromotropacidesulfanique)

**TDS :** Taux de Solides Dissous

**TISAB:** Total Ionic Strength Adjuster Buffer

**UF6 :** Uranium Hexafluoride (hexafluorure d'uranium)

**UNICEF :** United Nations Children's Emergency Fund (fond des nations unis pour l'enfance)

**V:** Volt

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b>	Propriétés physiques et chimiques du fluor
<b>Tableau I.2</b>	Pourcentage des habitants atteints de fluorose dans certaines régions Sud-Algérien d'après L.I.N.S.P.
<b>Tableau I.3</b>	Effets des ions fluorures en fonction de sa concentration dans l'eau
<b>Tableau II.1</b>	Sélectivités relatives des ions sur résines anioniques fortes

## Listes des figures

<b>Figure I.1</b>	Diplôme Nobel d'Henri MOISSAN et cellule électrolytique de production du fluor
<b>Figure I.2</b>	Timbre à l'effigie d'Henri MOISSAN
<b>Figure I.3</b>	Cartographie mondiale des pays concernés par l'excès du fluor dans l'eau de boisson
<b>Figure I.4</b>	Les villes du Sud-Algérien représentant un excès en ions fluorures
<b>Figure I.5</b>	Cas de fluoroses dentaires

<b>Figure I.6</b>	Cas de fluoroses osseuses
<b>Figure III.1</b>	Spectre infra rouge de la poudre de marbre
<b>Figure III.2</b>	Diffractogramme Rayon X de la poudre de marbre
<b>Figure III.3</b>	Résultat de l'étude par Potentiel Zeta de la poudre de marbre
<b>Figure IV.1</b>	Influence de la concentration initiale du fluor sur la cinétique de défluoruration
<b>Figure IV.2</b>	Rendement de défluoruration en fonction de la concentration initiale du fluor
<b>Figure IV.3</b>	Influence du pH sur la cinétique de défluoruration
<b>Figure IV.4</b>	Rendement de défluoruration en fonction du pH
<b>Figure IV.5</b>	Influence de la charge en poudre de marbre sur la cinétique de défluoruration
<b>Figure IV.6</b>	Rendement de défluoruration en fonction de la charge en poudre de marbre
<b>Figure IV.7</b>	Effet combiné de la masse d'adsorbant 0.4 g et de différentes concentrations de NaF en fonction du temps
<b>Figure IV.8</b>	Effet combiné de la masse d'adsorbant 0.6 g et de différentes concentrations de NaF en fonction du temps
<b>Figure IV.9</b>	Effet combiné de la masse d'adsorbant 1g et de différentes concentrations de NaF en fonction du temps
<b>Figure IV.10</b>	Influence de la vitesse d'agitation sur la cinétique de défluoruration
<b>Figure IV.11</b>	Rendement de défluoruration en fonction de la vitesse d'agitation
<b>Figure IV.12</b>	Influence de la température sur la cinétique d'adsorption
<b>Figure IV.13</b>	Rendement de défluoruration en fonction de la température

### Liste des photos

<b>Photo 1</b>	Caractéristiques physiques de NaF utilisé
<b>Photo 2</b>	Caractéristiques physiques de NaOH utilisé
<b>Photo 3</b>	Caractéristiques physiques de HCl utilisé
<b>Photo 4</b>	La poudre de marbre utilisée (adsorbant)

***INTRODUCTION***  
***GENERALE***

## **INTRODUCTION GENERALE**

La protection de l'environnement est devenue un enjeu sociétal majeur. Dans ce contexte, la recherche de moyens plus efficaces pour combattre la pollution de l'eau est un sujet incontournable [1].

Le fluor est un des éléments qui joue un rôle très important pour la santé, en particulier, lors de la formation des dents pour les enfants, mais néfaste s'il est en quantité suffisamment élevée, dépassant la limite admissible. L'absence de fluorure dans l'eau potable est un des facteurs responsable de la carie dentaire. Cependant, sa présence en excès dans l'eau potable provoque la fluorose dentaire et osseuse. En outre, la consommation excessive de fluorure peut aboutir à diverses maladies, telles que l'ostéoporose, l'arthrite, le cancer, des lésions cérébrales, le syndrome d'Alzheimer et les troubles de la thyroïde [2].

Il est opportun, si l'on ne dispose pas d'une autre source d'alimentation en eau potable, de pratiquer alors une technique spécifique d'élimination du fluorure. Il existe plusieurs méthodes physico-chimiques classiques d'élimination des fluorures de l'eau [3] : l'échange d'ions, le traitement par électrocoagulation/électrochimique, les procédés membranaires, la nanotechnologie et l'adsorption. Parmi ces procédés, ce dernier est la technique la plus adaptée et la plus utilisée en raison de son fonctionnement simple, et de la disponibilité d'une gamme large d'adsorbants [2].

Depuis son introduction, la fluoration de l'eau a toujours suscité une discorde entre des militants favorables et ceux opposés, notamment au niveau de l'innocuité pour la santé et l'environnement et en éthique (médication forcée). Les avancées scientifiques et l'amélioration de l'efficacité de la diffusion de l'information au public entretiennent un débat qui persiste [4].

Le présent mémoire comporte quatre chapitres :

- **Le chapitre I** est consacré à une étude bibliographique sur la problématique du fluor dans l'eau potable. Les problèmes liés au fluor, son utilisation et sa toxicité ont été, également, évoqués ;
- **Le chapitre II** décrit les différentes méthodes de traitement et le matériel utilisé pour effectuer les essais de défluoruration avec le processus d'adsorption, qui permet de réduire de façon conséquente les teneurs en fluorures dans les eaux potables ;
- **Le chapitre III** concerne la description de la procédure expérimentale et de la méthode d'analyse utilisée ;

## ***Introduction générale***

---

- **Le chapitre IV** est consacré aux interprétations adéquates des résultats expérimentaux obtenus.

Nous achevons avec une conclusion générale qui résume globalement notre travail.

***Chapitre I***  
***Généralité sur le fluor***

# CHAPITRE I

## GENERALITES SUR LE FLUOR

### I.1. Introduction

De manière générale, l'excès de certains produits chimiques dans l'eau est à l'origine de graves problèmes de santé. C'est le cas de l'aluminium (maladie d'Alzheimer), de l'arsenic (cancers cutanés), du cadmium (effets neurologiques) mais aussi des fluorures. Ces derniers sont à l'origine de graves pathologies connues sous le nom de fluoroses dont le degré de gravité est fonction croissante du taux d'ingestion de cet élément.

De nombreux pays possèdent des eaux dont la concentration en fluorures dépasse largement la norme O.M.S. qui est de 1,5 mg/l. Des zones de fluorose endémique sont alors observées à travers le monde. Le nombre de personnes affecté est estimé à plus de 70 millions [5].

### I.2. Carte d'identité

Dans les conditions normales de température et de pression, le fluor est un gaz plus lourd que l'air, de couleur jaunâtre presque incolore. Il possède une odeur caractéristique et repoussante, facilement détectable à partir de concentrations de l'ordre de 0,02 ppm.

Les fluorures alcalins et alcalino-terreux se présentent généralement sous la forme d'une poudre cristalline, blanche et inodore. Les plus utilisés de ces composés sont le fluorure de sodium et le fluorure de calcium [6].

Le fluor est le treizième élément en abondance de la croûte terrestre, de symbole F, de numéro atomique  $Z = 9$  et de poids atomique  $A = 19$ , c'est le premier élément de la famille des halogènes. Le fluor doit sa très forte réactivité à l'absence d'un électron sur une orbitale proche du noyau, lui procurant un niveau énergétique élevé et des propriétés chimiques et biologiques très remarquables. Il est, de ce fait, l'élément le plus électronégatif, très toxique et irritant qui a été isolé par le chimiste français Henri MOISSAN en 1886. Sa forme la plus stable est à l'état ionique  $F^-$ .

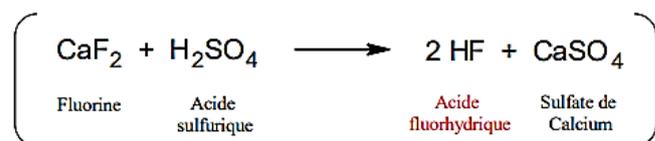
Il est largement utilisé dans l'industrie de l'aluminium, mais aussi celles de la céramique et de verres, ainsi que dans la production de matières plastiques et isolantes [7].

### I.3. Découverte du fluor

La découverte du fluor ne s'est pas faite en un jour. En effet, elle aura occupé une succession de chimistes durant quasiment un siècle. Il est possible de résumer l'histoire de cette découverte en 4 grandes dates :

➤ En 1768, le chimiste Andreas MARGRAFF (1709-1782) étudie l'action de l'huile de vitriol, (l'acide sulfurique) sur la fluorine. Il observe alors la création de fumées toxiques qui attaquent le verre ;

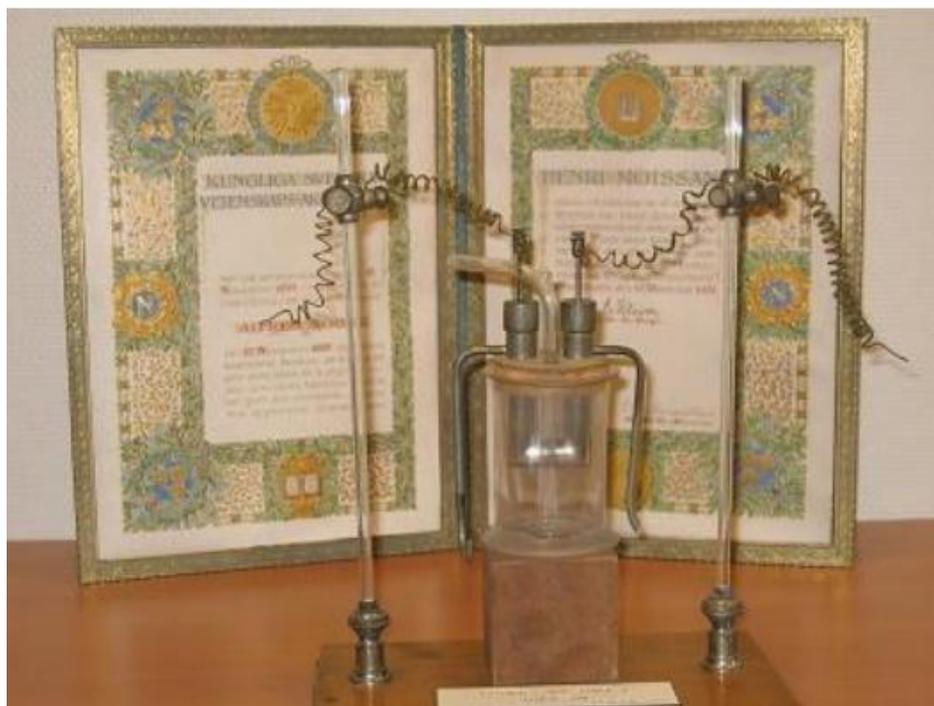
➤ En 1771, Carl Wilhelm SCHEEL (1742-1786), un apothicaire suédois, s'intéresse aux travaux de MARGRAFF et cherche à découvrir la nature chimique de la fluorine et les détails de sa réaction avec un acide. Lui aussi observe la création d'une fumée qu'il arrive à caractériser comme étant un acide qu'il va appeler « acide fluorhydrique » par analogie à la fluorine, mais sans avoir connaissance de sa nature chimique ;



Après avoir réussi à obtenir un produit pur et exempt d'eau, l'acide fluorhydrique se révèle être un gaz, dissolvant le verre et engendrant de graves brûlures. Les chimistes observent une réaction acide et alors que le fluor est encore un élément inconnu, la quête de la nature chimique de cet acide se poursuit ;

➤ En 1813, Humphrey DAVY (1778-1829) et André Marie AMPERE (1775-1836), font la découverte de ce nouvel élément par analogie à celle du chlore (en 1809). En effet, après avoir réussi à montrer que l'acide fluorhydrique n'était pas composé d'oxygène (jusque-là considéré comme l'atome responsable du caractère acide), ils observent de fortes analogies entre l'acide chlorhydrique et l'acide fluorhydrique. Ils en déduisent alors l'existence d'un nouvel élément qu'ils nomment « fluor ». Le terme « phtor » du grec signifiant «destructive» se référant aux propriétés destructrices de ses composés fut également employé, mais mal accepté par la communauté internationale ;

➤ En 1886, le français Henri MOISSAN (1852-1907) parvient à obtenir du difluor (F<sub>2</sub>), en réalisant l'électrolyse d'un mélange d'acide fluorhydrique anhydre et d'hydrogénofluorure de potassium (utilisé comme électrolyte car l'acide fluorhydrique anhydre conduit très mal le courant électrique) dans un tube en platine en forme de U, ce qui lui valut le prix Nobel de Chimie en 1906 (figures I.1 et I.2) [8].



**Figure I.1 :** Diplôme Nobel d'Henri MOISSAN et cellule électrolytique de production du fluor (musée MOISSAN, Faculté de Pharmacie, Université René Descartes Paris 5)



**Figure I.2 :** Timbre à l'effigie d'Henri MOISSAN. Création et gravure d'Yves BEAUJARD d'après des photos provenant de la Faculté de Pharmacie (Paris 5).

#### I.4. Caractéristiques physiques et chimiques du fluor

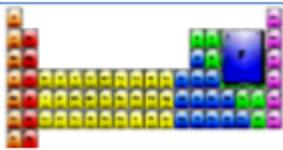
Le fluor est l'un des éléments les plus abondants de la croûte terrestre. Il occupe la 13<sup>ème</sup> place dans l'ordre d'abondance, soit 0,027 à 0,032% de l'écorce terrestre.

C'est l'halogène le plus électronégatif de tous les éléments, par conséquent, un oxydant extrêmement puissant. En effet, il gagne naturellement un électron en passant à l'état très stable d'ions fluorures. C'est principalement pour cette raison, que le fluorure est présent dans le sol, dans les eaux et dans les aliments. Il forme, pour la plupart, des complexes ioniques

métalliques solubles dans l'eau, sauf ceux formés avec l'aluminium, le plomb et le magnésium qui sont insolubles ou difficilement solubles.

En raison de sa réactivité et de sa grande activité chimique, le fluor n'existe pratiquement jamais à l'état libre mais sous forme de fluorures en association avec d'autres éléments (le calcium, l'aluminium, le sodium, etc.). Ses propriétés physiques et chimiques sont présentées dans le tableau suivant [9] :

**Tableau I.1** : Propriétés physiques et chimiques du fluor

Nome	Fluor
Symbole chimique	F <sub>2</sub>
Fluor à l'état liquide à - 196 °C.	
Fluor a état solide	
Placement au tableau périodique	
Rayon atomique (F <sup>-</sup> )	0,71 pm
Rayon ionique (F <sup>-</sup> )	133 pm
Électronégativité	3,98
Série chimique	Halogène
Couleur	Jaune verdâtre clair
Masse atomique	18,998403163 g/mol
Masse volumique	1,696 g/l
Température critique	-129,02 °C
Nombre d'oxydation	-1
Configuration électronique	2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>
Structure cristalline	Cubique
Point d'ébullition	-188,12 °C (1 atm)

## I.5. Hydrogéologie et origine des eaux fluorées

Le fluor, d'origine naturelle, provient de la dissolution de certaines roches dans l'eau. Le fluor qui appartient à la famille des halogènes, est l'élément le plus électronégatif et par suite l'oxydant le plus puissant de la chimie. Du fait de sa grande réactivité, il ne se rencontre pas à l'état libre dans la nature mais se trouve largement distribué. Communément présent dans la fluorine (ou spathfluor)  $\text{CaF}_2$ , la cryolithe (ou alumino-fluorure de sodium)  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  et la fluorapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ .

Les ions fluorures peuvent arriver dans le sol, dans l'air et dans l'eau par l'intermédiaire de sources naturelles et de sources anthropiques, on les trouve dans de nombreux sites:

- Certains gisements minéraux, au voisinage des roches volcaniques et dans les poussières environnantes ;
- Sous forme de particules détachées des sols et entraînées dans l'atmosphère par les vents ambiants. Ces particules contenant du fluor seront véhiculées dans les eaux naturelles ;
- Dans l'eau de mer ;
- Dans les sources d'eau qui traversent les roches à forte teneur en fluor. La concentration en fluorure augmente de la superficie à la profondeur. Elle augmente aussi au voisinage des exploitations minières et dans les zones à forte pollution industrielle ;
- Dans les aliments d'origine végétale comme les fruits, le thé ou animale comme les produits de la mer.

La présence naturelle du fluor dans les eaux souterraines dépend essentiellement :

- De la nature des roches de l'aquifère ;
- Du temps de contact entre l'eau et les minéraux fluorés ;
- Du contrôle chimique des eaux [10].

### I.5.1. La nature des roches de l'aquifère

D'un point de vue géologique, les eaux riches en fluor peuvent se rencontrer dans les trois grands types de terrain qui sont : les bassins sédimentaires, les zones de socle cristallins et les régions volcaniques. Dans le premier cas, l'origine du fluor provient du fait que, excepté pour les évaporites, le fluor est l'halogène le plus abondant des roches sédimentaires. Dans le second cas, la région la plus connue et la mieux documentée est le Rift Est-Africain, où des teneurs allant jusqu'à 180 mg/L ont pu être observées dans des lacs au Kenya. Dans le dernier cas, la présence du fluor vient alors soit du lessivage des roches magmatiques alcalines possédant des minéraux tels que l'apatite, la topaze ou la fluorine, soit de l'activité volcanique elle-même qui engendre des apports gazeux fluorés tel que HF. Enfin, des exemples d'eaux

souterraines, dépassant largement la teneur en fluor recommandée par l'OMS (< 1,5 mg/L) et provenant d'aquifères granitiques, ont été localisés en Inde, en Thaïlande, en Chine, en Afrique du Sud et dans la partie Est du Sénégal [11].

### I.5.2. Le temps de contact entre l'eau et les minéraux fluorés

L'hydrodynamique du système aquifère joue un rôle important dans le temps de contact entre l'eau et les roches. Ainsi, lorsque le flux des eaux souterraines est relativement lent, une nette augmentation des teneurs en substance totale dissoute (TDS) et en fluor est observée. Le rôle du climat est donc ici très important. En effet, les faibles précipitations des régions arides entraînent généralement des temps de transfert de l'eau souterraine plus longs que dans les zones humides. Les temps de contact eau/roche plus longs provoquent alors un enrichissement de l'eau en substances minérales. En région aride l'évaporation qui affecte les eaux superficielles et les sols, susceptibles de s'infiltrer, est aussi un facteur important de l'augmentation des concentrations des eaux souterraines en fluor [12].

### I.5.3. Le contrôle chimique des eaux

Les eaux souterraines se chargent en fluor après lessivage de roches phosphatées, probablement, par dissolution des apatites fluorées dont la solubilité augmente avec la température des nappes considérées. Le niveau de saturation des eaux dépend principalement du déplacement de l'équilibre de formation de la fluorine ( $\text{CaF}_2$ ), suivant cette réaction :



La teneur en calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), l'équilibre des eaux en calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), en gypse ( $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ ) et la formation de complexes calciques ( $\text{CaSO}_4, \text{CaHCO}_3^+, \text{CaCO}_3$ ) sont des facteurs importants pour le déplacement de cet équilibre.

En ce qui concerne le contrôle chimique, la concentration en fluor dans les eaux dépend essentiellement de l'état de saturation vis-à-vis de la fluorine.

Les fortes teneurs en fluor semblent être associées, le plus souvent, à des eaux souterraines possédant des valeurs élevées de pH ( $\text{pH} > 7$ ) facilitant ainsi les échanges ioniques entre les ions fluorures  $\text{F}^-$  et les groupements hydroxyles  $\text{OH}^-$ , et de type bicarbonaté-sodique ( $\text{Na}^+, \text{HCO}_3^-$ ) caractérisées par des faibles concentrations en magnésium et en calcium en raison de la faible solubilité de la fluorine.

L'apport en fluor dans les eaux souterraines peut également provenir d'activités anthropiques. L'utilisation agricole intensive d'engrais phosphatés, d'insecticides ou d'herbicides contenant des fluorures en tant que constituant essentiel ou sous forme d'impuretés, tels que, la cryolithe

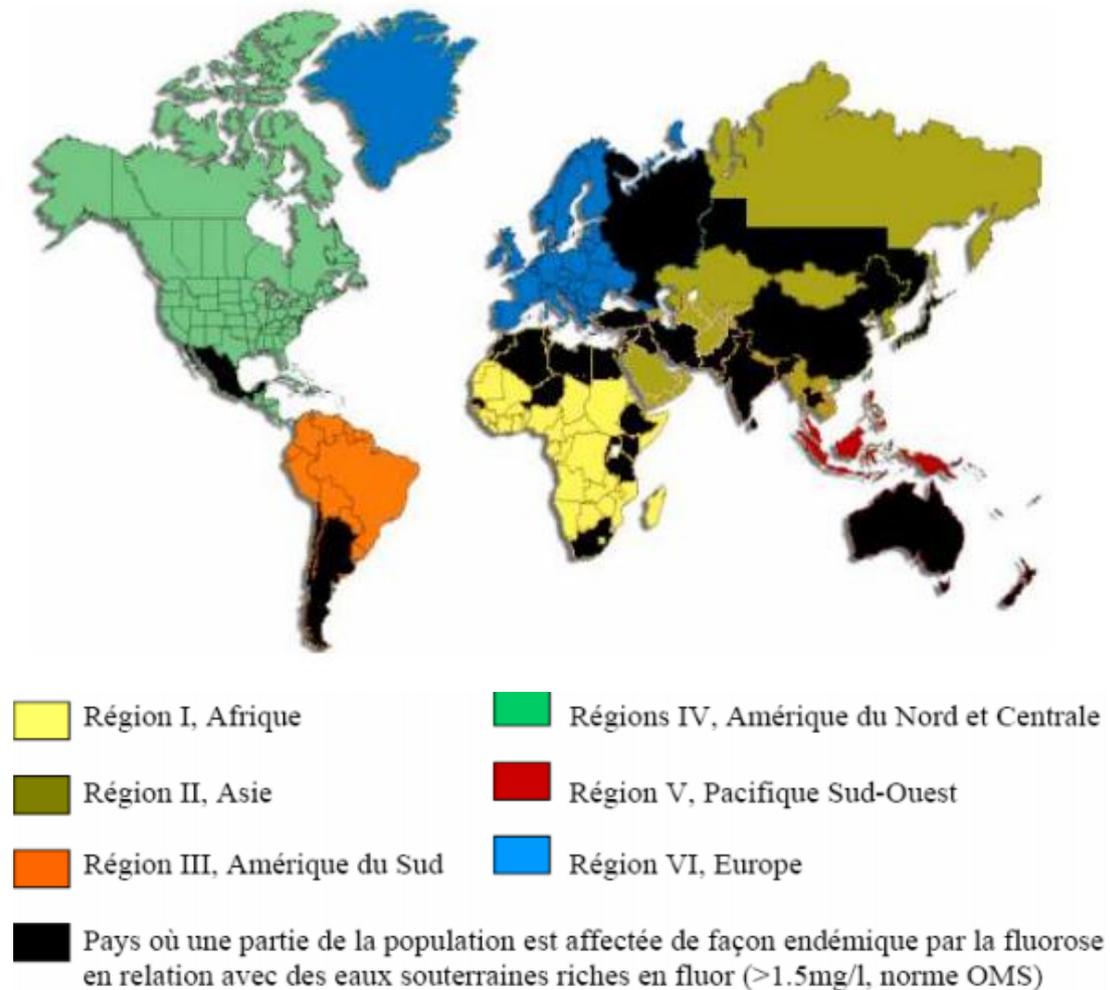
( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) et le fluorosilicate de baryum ( $\text{BaSiF}_6$ ) induit généralement une pollution des nappes phréatiques aux alentours des sols ayant subi un tel traitement. Le fluor que l'on trouve dans le sol peut également s'accumuler dans les plantes. La quantité absorbée par les plantes dépend du type de plante, du type de sol, de la quantité et de la forme du fluor présent dans le sol. Des teneurs élevées en fluor, atteignant 4,54 mg/L, ont été notées dans le thé [13].

### **I.6. Problème du fluor dans le monde**

Le fluor est un constituant habituel des aliments et de l'eau, la quantité moyenne de fluorures ingérés quotidiennement chez l'adulte à partir de l'eau et de l'alimentation varie de 1 à 4 mg. L'eau contient des fluorures en proportion variable, généralement moins de 0,5 mg/L, jusqu'à plus de 10 à 15 mg/L dans certaines zones d'endémie. Dans les années 80, une estimation montrait que près de 260 millions de personnes dans le monde, consommait une eau contenant plus de 1mg/L du fluor. La figure I.3, montre que les pays qui sont confrontés aux problèmes du fluor se trouvent surtout dans l'Amérique du Sud (Argentine, Chili), Nord-Africain (Tunisie, Egypte, Maroc), l'Asie (Inde, Chine), l'Europe (Russie) et l'Australie.

Il est estimé qu'une absorption journalière de 20 à 80 mg de fluorures pendant 10 à 20 ans peut provoquer une fluorose très invalidante. Les premiers signes d'hyperminéralisation peuvent, cependant, apparaître après deux à quatre ans d'exposition. En Tunisie et plus généralement en Afrique du Nord, la fluorose est provoquée par l'absorption d'un excès de fluorure.

L'eau n'est pas la seule cause, car certains végétaux sont aussi très riches en fluorure (six tasses de thé ingérées correspondent approximativement à 1,8 à 2 mg de fluorure). La contamination des eaux et des végétaux est attribuée à la présence de gisements de phosphates (calcaires phosphatés) pouvant contenir des proportions importantes de fluorapatite). La norme admise varie dans un domaine de concentration de 0,7 à 1,5 mg/L pour des températures de 12 à 25°C.



**Figure I.3** : Cartographie mondiale des pays concernés par l'excès du fluor dans l'eau de boisson [14].

### I.6.1. Cas particulier du Sénégal

La spécificité du Sénégal par rapport aux autres pays affectés par le problème d'excès du fluor est qu'au Sénégal, en plus de l'excès du fluor, il y a une forte salinité qui confère à l'eau un goût désagréable.

En effet, la nappe maestrichtienne qui constitue une importante réserve d'eau pour le Sénégal est, malheureusement, très souvent contaminée par un excès du fluor concomitant à une forte salinité. La consommation régulière de telles eaux a des conséquences de santé sur les populations concernées et se manifeste par le développement de fluorose dentaire et/ou osseuse [15].

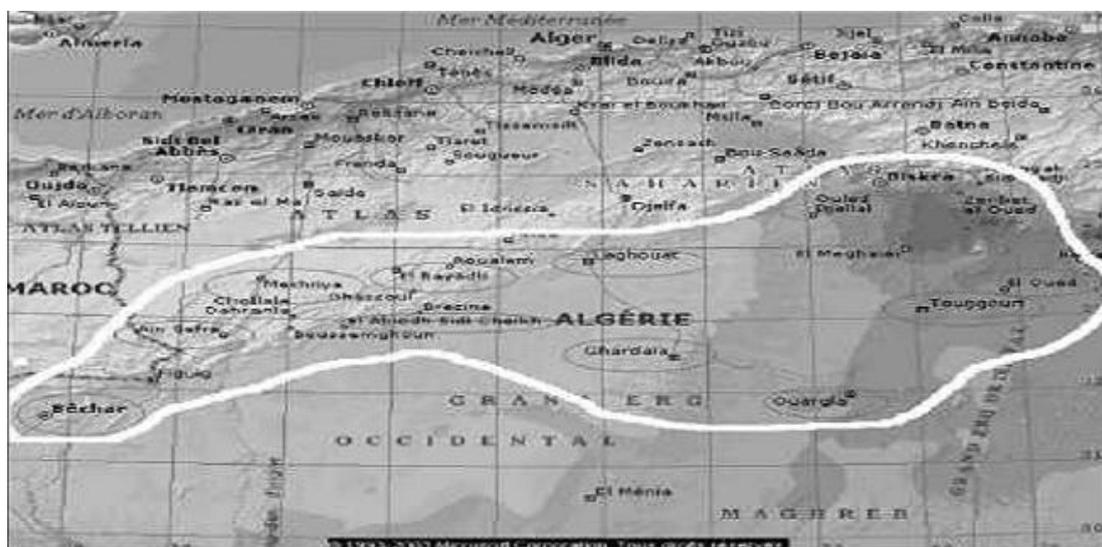
**I.6.2. Fluorose endémique en Algérie**

Malgré le peu de publications dans ce sens, quelques travaux ont confirmé qu'un grand pourcentage d'habitants du Sud Algérien (figure I.4) est atteint par la fluorose endémique. PINET, en 1961, a entrepris une enquête dans la région de Souf. Cette dernière a montré que pratiquement toute la population était atteinte de fluorose dentaire et osseuse à degrés divers. L'intoxication fluorée chronique dans cette région (eau de boisson contenant 3 à 5 mg/L du fluor) provoque des modifications du bilan biologique. Ils attribuent cette intoxication fluorée à l'eau de boisson et à la consommation abondante de certains aliments riches en fluor, notamment les dattes et le thé.

Une enquête menée par l'INSP (Institut National de Santé Publique) en 1980, dont quelques résultats apparaissent dans le tableau I.2, a noté que la zone orientale du Sahara septentrional (El-Oued, Touggourt, Ouargla, Ghardaïa, etc.) est la plus atteinte de fluorose dentaire [16].

**Tableau I.2 :** Pourcentage des habitants atteints de fluorose dans certaines régions du Sud-Algérien d'après L'I.N.S.P.

Régions	Pourcentage
<b>Ouargla</b>	44 %
<b>Touggourt (Ville)</b>	18%
<b>El-Meghaier</b>	45%
<b>Djemaa</b>	36%
<b>El-Oued (Ville)</b>	20%
<b>Ghardaïa</b>	1.3
<b>Laghouat</b>	3.2%
<b>El-Goléa</b>	2.5%



**Figure I.4 :** Les villes du Sud-Algérien représentant un excès en ions fluorures

**I.7. Effet des ions fluorures sur la santé**

Les effets des ions fluorures sont connus depuis de nombreuses années. Sur le plan physiologique le fluor est un oligo-élément nécessaire et bénéfique pour l'organisme. Certains pays ont connu pendant plusieurs années la supplémentation systématique en fluor chez les enfants, voire même les femmes enceintes [1].

La consommation prolongée d'une eau riche en fluorure engendre de nombreuses complications allant de la fluorose dentaire à la fluorose osseuse aiguë. Bien qu'une certaine concentration du fluor (0.5-0.7 ppm) confère une bonne protection contre la carie dentaire. Un excès des ions fluorures est considéré comme un problème de santé publique, tel que rapporté au Sénégal. Les anomalies dentaires s'observent pour des concentrations hydriques supérieures à 2 mg/L, alors que les lésions osseuses sont notées à partir d'un taux variant entre 4 et 8 mg/L.

Seul un traitement de défluoruration des eaux est capable de prévenir ces maladies, si tout le monde reconnaît la nécessité de traiter les eaux trop fluorées pour améliorer la santé publique. La réalisation du traitement choisi dépend des conditions économiques locales, des quantités d'eau à distribuer et de la pression exercée sur la population [6].

**I.7.1. Effets bénéfiques**

Le fluor est un élément essentiel à la vie humaine, il favorise la stabilité des dents et des os. Il pénètre dans l'organisme, sous la forme de fluorures, à travers l'eau de boisson, les aliments, l'air, les médicaments et les produits de beauté. Toutefois, il a été estimé que la plus importante source d'apport en fluorure pour le corps humain est l'eau potable.

En effet, l'eau de boisson fournit environ 1,5 mg de fluor par jour à l'organisme. Néanmoins, une teneur de 1mg/L d'ions fluorures est approximativement la concentration désirable dans les eaux distribuées à la population, pour assurer une santé dentaire optimale [15].

**I.7.2. Effets toxiques**

A très fortes doses, l'ion fluorure peut provoquer des états pathologiques tels que gastroentérite hémorragique, néphrite aiguë et diverses lésions au niveau du foie et du cœur pouvant entraîner la mort. Il est à noter que plus la température est élevée, plus la consommation d'eau de boisson augmente, ce qui peut impliquer que les concentrations indiquées dans le tableau suivant, doivent être revues à la baisse [13].

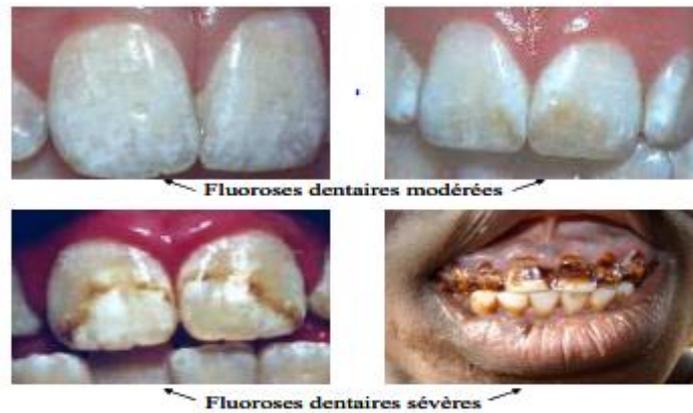
**Tableau I.3** : Effets des ions fluorures en fonction de sa concentration dans l'eau.

Dose (mg/L)	Effets
< 0,5	Déficience en fluor pour prévenir les caries dentaires
Entre 0,5 et 1,5	Dose optimale pour prévenir les caries
Entre 1,5 et 4	Risque de fluorose dentaire : tache sur l'émail
> 4	Risque de fluorose osseuse : douleurs osseuses et articulaires accompagnées de déformations

L'ingestion d'un excès du fluor, le plus souvent dans l'eau de boisson, peut causer une fluorose qui altère les dents et les os. Des quantités modérées ont des effets sur les dents, mais l'ingestion à long terme de quantités importantes est susceptible d'entraîner des problèmes osseux potentiellement graves [16].

### I.7.2.1. La fluorose dentaire

Les conséquences immédiates de la consommation régulière d'une eau dont la teneur en fluor est excessive sont la fluorose dentaire et la fluorose osseuse. Selon un rapport de l'UNICEF (fond des nations unis pour l'enfance), la fluorose est endémique dans au moins 25 pays à travers le monde. La fluorose dentaire a été décrite dans de nombreux pays du monde entier : au Maroc, au Kenya, en Tanzanie, au Sénégal, en Inde, en Europe, aux États-Unis, particulièrement dans les pays où les populations s'alimentent en eau dont la teneur en fluor est relativement élevée. La fluorose dentaire est définie comme une hyper minéralisation de l'émail dentaire induite par le fluor à proximité de la dent en développement, pendant les phases sécrétoires et/ou de maturation de l'amélogénèse. La sévérité et la distribution dépendent de la concentration en fluor, de la durée d'exposition, du stade de l'activité des améloblastes et de la variation de la susceptibilité de l'individu au fluor. L'émail peut être tacheté en brun ou en blanc avec des stries, des bandes ou encore présenter l'aspect caractéristique de dents « crayeuses ». Sous les formes les plus bénignes, seule la couche superficielle de l'émail est touchée et des lignes blanches diffuses apparaissent sur la dent. Lorsque la sévérité augmente, les couches les plus profondes sont touchées et la porosité devient importante, ce qui donne aux dents un aspect blanc crayeux. La tâche des dents est l'un des symptômes le plus facilement reconnaissable (figure I.5).



**Figure I.5 :** Cas de fluoroses dentaires

La prévalence, le métabolisme et les risques du développement de la fluorose dentaire ont été développés par certains auteurs. En général, les formes légères de fluorose dentaire n'altèrent pas la fonction dentaire et sont considérées comme des problèmes de nature esthétique plutôt que de santé [8].

### **I.7.2.2. La fluorose osseuse**

Encore appelée ostéopathie fluorée ou ostéose fluorée, la fluorose osseuse est définie comme étant une atteinte du squelette liée à une intoxication chronique au fluor. La fluorose osseuse se manifeste au bout d'un certain nombre d'années (au moins 10 ans) pour des concentrations hydriques au-dessus de 4 mg/L.

La fluorose osseuse se révèle surtout à la radiographie et ses manifestations cliniques sont en général pauvres, inconstantes de même que les anomalies biologiques. Une exposition prolongée et intense, de l'ordre de 10 à 40 mg/j peut être à l'origine de manifestations ostéopathiques susceptibles d'être observées au niveau du squelette. Des douleurs osseuses, un enraidissement articulaire sont les signes de début d'intoxication au fluorure. La fluorose osseuse, précisément dans sa première phase, est une maladie difficile à diagnostiquer et peut être rapidement confondu avec les formes variées d'arthrites incluant les ostéo-arthrites et les arthrites rhumatoïdes [2].

A un stade plus avancé, l'augmentation de la masse et des déformations osseuses peuvent entraîner des dysfonctions articulaires et spinales, une atrophie musculaire, des anomalies neurologiques de type compressif. Dans ses phases avancées, la fluorose peut ressembler à plusieurs maladies osseuses et articulaires tels que : l'ostéosclérose, l'ostéodystrophie rénale, l'ostéoporose et l'hyperthyroïde secondaire, etc. Dès le début du développement de la fluorose osseuse, le patient se plaint souvent de malaises dans les membres et le tronc, de douleurs et d'inflexibilité à un stade avancé, principalement dans la zone lombaire. Dans le

cas de la fluorose sévère, en plus des problèmes cités précédemment, certains patients peuvent éprouver des déformations dans les os (figure I.6). Une relation entre l'ostéosclérose et la fluorose osseuse a été mise en évidence dans une région endémique du sud de la Turquie.



**Figure I.6 :** Cas de fluoroses osseuses

En effet, les ions fluorures ( $F^-$ ) remplacent les ions hydroxydes ( $OH^-$ ) de l'hydroxyapatite de l'os pour former la fluorapatite  $[Ca_5(PO_4)_3F]$  qui est moins soluble que l'hydroxyapatite  $[Ca_5(PO_4)_3(OH)]$ , le principal constituant des os. La substitution des ions ( $OH^-$ ) par les ions fluorures ( $F^-$ ) a donc pour conséquence une accumulation du fluor dans le tissu osseux, ce qui se traduit par la fluorose osseuse. Le fluor incorporé dans les os sous forme de fluorapatite produit un réseau cristallin qui subit une résorption moindre (c'est-à-dire moins soluble, plus stable) et possède une grande résistance à la compression, mais il est plus fragile et présente une plus faible résistance à la traction. Les fluoroses dentaire, osseuse et même des conséquences neurologiques de l'ingestion du fluor ont été rapportées dans des régions endémiques [12].

### **I.7.2.3. Le fluorure et le cancer**

La possibilité que la fluoration pourrait accroître le risque et de développer un cancer a été soulevée par une série de rapports d'expériences chez la souris et par un rapport en 1975, tendant à démontrer la hausse globale des taux de mortalité par le cancer parmi les 10 plus grandes villes américaines qui ont consommé l'eau fluorée, en comparaison avec d'autres 10 plus grandes villes américaines n'ont pas fluorée leurs eaux de consommation.

Par ailleurs, des chercheurs Japonais ont montré l'existence d'une corrélation entre le taux de fluorure de riz et la répartition géographique des décès lié au cancer. Ce résultat est rapporté à la quantité d'engrais phosphatés ajoutés sur les rizières. En effet, les engrais contenaient de 0,01 à 9,88% de fluorures. D'après ces études statistiques, nous concluons que le fluorure semble contribuer à l'atteinte par le cancer, mais reste incertain à cause des structures diversifiées des populations et de l'existence d'autres causes plus marquantes et plus favorisantes pour l'apparition de cette maladie [15].

## **I.8.Présence du fluor dans notre environnement**

### **I.8.1. Evaluation des taux moyens du fluor dans notre environnement**

#### **I.8.1.1.Evaluation du taux du fluor dans l'air**

La concentration moyenne en fluor dans l'atmosphère a été évaluée par l'OMS à environ 5 ng/m<sup>3</sup>. Sans aucune source de pollution proche, ce taux peut descendre jusqu'à 0.5 ng/m<sup>3</sup>, mais peut atteindre dans d'autres cas des valeurs beaucoup plus élevées :

- De 30 à 40 ng/m<sup>3</sup> aux Pays-Bas ;
- De 20 à 2000 ng/m<sup>3</sup> dans certaines régions des USA et du Canada ;
- Et culminer de 16000 à 46000 ng/m<sup>3</sup> dans certaines provinces de Chine.

Il y a plusieurs sources majeures du fluor dans l'atmosphère, la plus importante est d'origine naturelle et provient des émissions volcaniques. Cependant, plusieurs types d'industries émettent aussi des quantités importantes du fluor, en particulier celles qui traitent de forts tonnages de minerais contenant des fluorures, tel que les hauts fourneaux produisant de l'aluminium, du fer ou de l'acier, les centrales thermiques utilisant le charbon, les industries des phosphates et des céramiques (céramiques, briques, tuiles, etc.) [8].

#### **I.8.1.2. Evaluation du taux du fluor dans l'eau de mer**

Dans les océans la teneur en fluor est estimée à 1.4 ppm. Cependant, lorsqu'on se rapproche de roches riches en fluor, ce taux peut monter jusqu'à 10 ppm. Cette concentration moyenne en fluorure dans les océans varie peu avec la profondeur.

Un flux du fluor est, régulièrement, introduit dans les océans par l'eau des fleuves, par les émissions volcaniques subaquatiques et les pollutions industrielles [11].

### **I.8.1.3. Evaluation du taux du fluor dans les eaux non salées**

La quantité du fluor dans les eaux non salées du globe (rivières, fleuves, lacs) est comprise entre 0.01 ppm (seuil de détection) et 2 ppm, mais dépend fortement des types de terrains géologiques traversés par l'eau. Lorsque l'eau n'est pas en contact avec des roches fluorées, les concentrations moyennes sont de 0.1 à 0.4 ppm.

Les concentrations trouvées dans les rivières peuvent rapidement changer sur des distances très courtes en fonction des roches traversées : par exemple en Norvège où la concentration en fluorures passe de 0,05 à 8 ppm en quelques kilomètres.

Les taux dans certains lacs africains d'origine volcanique peuvent atteindre jusqu'à 70 ppm, mais les records ont été trouvés dans le Rift de l'Afrique orientale avec 300 ppm en Ethiopie et 700 ppm en Tanzanie.

### **I.8.1.4. Evaluation du taux du fluor dans les roches et les divers types de sols**

Le fluor constitue moins de 0.1% de la lithosphère. Il est retrouvé dans les roches, le charbon, les argiles, mais également dans le sol.

La concentration en ion fluorures dans des échantillons récoltés jusqu'à 8 cm de profondeur est comprise entre 20 et 500 ppm, avec un taux moyen de 190 ppm. Cependant, la concentration tend à augmenter avec la profondeur. Les principaux réservoirs à fluor sont la fluorine, la fluorapatite et la cryolite.

Le fluor est plutôt associé à des terrains argileux qu'à des sols sablonneux et à partir de ces terrains, de fines particules de fluorures peuvent être transportées dans les airs sous forme de poussières [16].

## **I.8.2. Emissions d'origine volcanique**

Bien que les gaz les plus couramment émis par les volcans, soient la vapeur d'eau et le CO<sub>2</sub>, d'autres espèces sont également rejetées dans l'atmosphère : F<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, HCl, Cl<sub>2</sub>. Il faut noter que les volcans n'ont pas besoin d'être en éruption pour émettre des gaz et que même en état de veille, ils en dégagent en continu.

Les produits chimiques issus des volcans voyagent soit comme aérosols, soit comme composés solides accrochés à la surface de particules (ou roches) éjectées dans les airs, soit comme de petites particules de produits cristallisés ou non.

Le fluor émis est pour la plupart transformé en acide fluorhydrique qui peut créer des dommages au niveau des yeux, de la peau et du système respiratoire des êtres vivants, ainsi que sur les plantes et notre environnement global [10].

### **I.8.3. Emissions d'origine anthropique**

Le fluor étant présent dans de nombreuses roches et minéraux, le traitement minéralurgique est susceptible d'entraîner des émissions de produits fluorés. L'obtention et le traitement de nombreux produits courants sont concernés par ce problème, tels que le fer, l'acier, l'aluminium, les verres et les céramiques.

En ce qui concerne les sites miniers, dans la mesure où les minerais ne sont pas chauffés, les émissions du fluor sont en général limitées à la proximité immédiate des sites et affectent plutôt les terrains et cours d'eau avoisinants.

De très nombreuses industries utilisent des gaz ou produits fluorés dans leurs procédés, telles que l'industrie chimique classique (chimie lourde, polymères fluorés, perfluorocarbones, industries pharmaceutiques et agro-alimentaires, etc.), l'industrie nucléaire dans laquelle le fluor est nécessaire pour l'enrichissement isotopique de l'uranium, les unités de traitement de surface, etc. [7].

### **I.8.4. Les molécules organiques fluorées présentes dans les plantes**

Le fluor est, en majeure partie, minéral sur terre et il n'existe que très peu d'espèces naturelles organo-fluorées dans la nature : on peut citer toutefois les groupes fluoroacétate, fluorocitrate, fluoroacétone et acide fluoro-oléique.

La molécule la plus connue est le monofluoroacétate. Elle existe dans des plantes très variées : *Gastrolobium*, *Oxylobium*, *Acacia georginae*, *Cyamopsistetragonolobus* (gomme de guar), *Dichapetalum*, *Palicoureamarcgravii*, *Arrabideabilibiata* et *Spondianthuspreussii*.

C'est dans les arbres de type acacia en Afrique du Sud et en Australie où elle se concentre le plus, causant, en raison de sa toxicité, la mort de nombreux bétails. De très faibles taux sont également présents dans la gomme de guar.

Dans certaines plantes comme les camélias ou les théiers (*Camellia Sinensis*), une accumulation importante de fluorures minéraux a lieu dans les parties basses de l'arbuste selon la nature du sol. Ainsi, de nombreux cas de fluorose observés dans certaines régions de Chine sont dus essentiellement à l'utilisation massive de briques de thé dans les compositions culinaires [9].

## **I.9. Exposition**

L'eau, les aliments et les boissons, ainsi que les produits dentaires, sont les principales sources d'exposition au fluorure. Les produits dentaires contiennent de fortes concentrations de fluorure et peuvent représenter une source très importante d'exposition, particulièrement chez les jeunes enfants plus susceptibles d'avaler le dentifrice. Également, l'eau potable peut

être une source importante d'exposition au fluorure. En 2005, environ 43 % des Canadiens recevaient de l'eau potable municipale fluorurée. On trouve aussi du fluorure dans le sol et l'air au Canada, mais dans une moindre mesure [13].

### **I.10. Traitement**

Il est possible de traiter l'eau ayant des concentrations de fluorure qui dépassent 1,5 mg/L, tant à l'échelle municipale que résidentielle, par diverses approches et techniques de traitement. Les municipalités peuvent, notamment, combiner de l'eau provenant d'une source ayant des concentrations élevées en fluorure avec de l'eau à faible teneur en fluorure. Choisir des sources d'approvisionnement à faible concentration de fluorure et réduire la concentration excessive de fluorure en traitant l'eau, soit au niveau de l'approvisionnement municipal ou dans les résidences. Il existe plusieurs techniques de traitement, telles que l'alumine activée, l'osmose inverse, l'adoucissement à la chaux et l'échange d'ions, qui peuvent réduire les concentrations excessives de fluorure dans l'eau potable. A l'échelle résidentielle, des systèmes à osmose inverse peuvent être installés au point d'utilisation. Ils doivent réduire les concentrations de fluorure dans l'eau à un maximum de 1,5 mg/L pour être certifiés. Les systèmes de distillation installés au point d'utilisation éliminent efficacement les contaminants inorganiques, y compris le fluorure, et doivent réduire les concentrations de celui-ci à un maximum de 2,0 mg/L pour être certifiés [3].

### **I.11.Applications**

L'application la plus ancienne connue pour le fluor est son utilisation pour faciliter la fusion des métaux ou des minéraux (application décrite en 1530 par Georgius AGRICOLA, dans son ouvrage « DE RE METALLICA »). Plus récemment (fin du XIX<sup>ème</sup> siècle), c'est l'utilisation de la cryolite ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) dans la production de l'aluminium par électrolyse qui permet l'expansion de la sidérurgie de ce métal.

Avant son isolement par MOISSAN, le fluor aurait également été utilisé pour d'autres fins. En effet en 1686, l'allemand Heinrich SCHWANHARDT, issu d'une famille de graveurs de verre de Nuremberg, aurait utilisé de l'acide fluorhydrique pour réaliser son art. Cela paraît peu probable, car on ne savait pas encore synthétiser de l'acide fluorhydrique à cette époque. Cependant, une preuve formelle de l'utilisation de fluorite et d'acide sulfurique pour la gravure du verre est apparue dans un livre écrit par un homme chargé d'inspecter les mines de Nuremberg en 1680, qui dit avoir rencontré un individu lui ayant enseigné le « secret du gravage de verre avec de la fluorite » .

Après son isolement en 1886, le fluor fut étudié surtout par des chimistes dans une recherche dite fondamentale. L'industrie du fluor prit son essor tout au long du XX<sup>ème</sup> siècle grâce au développement immense de l'industrie de l'aluminium, mais aussi des molécules fluorées en chimie, médecine, agrochimie, etc. Le projet MANHATTAN (durant la seconde guerre mondiale), ayant pour but la réalisation d'armes nucléaires, participa à cet essor.

Pour réaliser celles-ci, les chercheurs avaient besoin d'enrichir l'uranium naturel en un isotope radioactif et ils choisirent, pour cela, de faire une diffusion gazeuse après avoir transformé l'uranium en un gaz, ils choisirent l'hexafluorure d'uranium.

Pour produire ce gaz, ils devaient pouvoir posséder l'acide fluorhydrique et le fluor élémentaire en quantités suffisantes. Aujourd'hui, la part de la production de F<sub>2</sub> dans le monde, réservée pour produire l'UF<sub>6</sub> afin d'alimenter les centrales nucléaires, est de 60%. On compte à l'heure actuelle plus de 600 000 composés contenant au moins un atome du fluor [11].

## **I.12. Conclusion**

Actuellement, il existe plusieurs techniques d'élimination partielle des ions fluorés.

## *Chapitre II*

# *Techniques de défluoruration des eaux*

## CHAPITRE II

### TECHNIQUES DE DEFLUORURATION DES EAUX

#### II.1. Introduction

Bien qu'un certain nombre de pays aient des eaux présentant des teneurs en fluorures supérieures aux normes préconisées, les procédés de défluoruration des eaux potables n'ont connu à ce jour que très peu de réalisation à grande échelle, en raison de leurs coûts d'exploitation élevés. Cependant, face à la raréfaction des ressources en eaux alimentaires de bonne qualité, le traitement des eaux fluorurées deviendra de plus en plus une nécessité dans les années à venir. Par ailleurs, pour un grand nombre de localités, les eaux souterraines riches en fluorures constituent la seule possibilité d'approvisionnement en eau.

Afin de réduire la teneur en fluorures dans les eaux à une valeur conforme aux normes des eaux destinées à la consommation humaine, diverses techniques de traitement ont été mise en œuvre [17].

#### II.2. Définition de la Défluoruration

L'opération de défluoruration (ou défluoration) devrait être effectuée dès que la composition chimique des eaux de distribution sera mieux connue, ce qui implique une investigation chimique des principaux systèmes aquifères exploités.

Son principe consiste à utiliser des réactions donnant lieu la formation de complexes solubles ou insolubles, permettant de ramener la concentration du fluor à une teneur optimale compatible avec les effets favorables sur la santé humaine [18].

#### II.3. Procédés de défluoruration des eaux

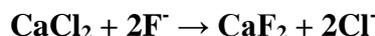
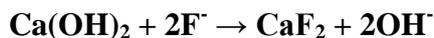
Afin de traiter les eaux destinées à la consommation humaine, plusieurs procédés sont utilisés : les procédés chimiques (précipitation), les procédés physico-chimiques classiques (échange d'ions, coagulation-floculation et adsorption) et à membranes (électrodialyse, osmose inverse et nanofiltration) et les procédés électrochimiques (électrocoagulation).

##### II.3.1. Traitements chimiques

###### II.3.1.1. La précipitation

Les procédés de précipitation des ions fluorures sont basés sur la formation de composés insolubles à partir des ions fluorure présents dans l'eau à traiter. Ils sont souvent difficiles à mettre en œuvre, car ils nécessitent une décantation et une filtration après coagulation. Il faut, cependant, tenir compte des excédents de réactifs de précipitation dans l'eau traitée qui

peuvent en altérer la qualité, ce qui nécessite des étapes supplémentaires de traitement. On peut favoriser la précipitation des ions fluorures sous forme de  $\text{CaF}_2$ , en ajoutant des sels de calcium ( $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$  ou  $\text{CaCl}_2$ ) [6]. Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



Cependant, du fait de la faible solubilité de la plupart des fluorures, il est difficile d'effectuer des traitements par précipitation de fluorures insolubles pour le traitement des eaux potables [19].

### II.3.2. Traitements physico-chimiques classiques

#### II.3.2.1. L'échange d'ions

L'échange d'ion est un procédé qui utilise des résines ioniques ayant une certaine affinité pour l'ion fluorure. Malheureusement, les résines actuelles sont souvent peu spécifiques pour ce type d'application. En effet, l'affinité des échangeurs d'ions vis-à-vis de l'ion fluorure est généralement plus faible pour les autres ions, il s'en suit une élimination préalable de tous les autres anions, ce qui n'est pas toujours souhaitable et provoque un surdimensionnement des installations ainsi qu'une surconsommation de réactifs de régénération. Le tableau II.1 présente la sélectivité de différents anions par rapport à la sélectivité de l'ion hydroxyde pour deux types courants de résines anioniques.

**Tableau II.1** : Sélectivités relatives des ions sur résines anioniques fortes

Anions	Type 1 ( $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)^{3+}$ )	Type 2 ( $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}^+$ )
$\text{OH}^-$	1	1
$\text{I}^-$	175	17
$\text{NO}_3^-$	65	8
$\text{Cl}^-$	22	2,3
$\text{HCO}_3^-$	6	1,2
$\text{F}^-$	1	0,3

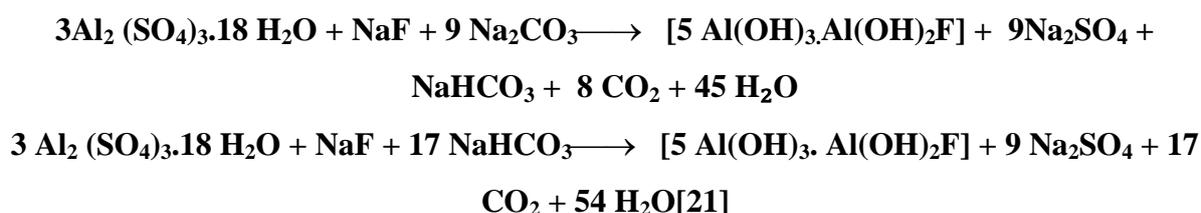
Les problèmes du devenir ou de l'élimination des réactifs régénérants et des coûts de régénération des résines limitent fortement l'utilisation de ce procédé [20].

### II.3.2.2. La coagulation – floculation

Sous le terme de coagulation - floculation, on entend tous les processus physico-chimiques par lesquels les particules colloïdales ou les solides en fines suspensions sont transformés par des floculants chimiques en espèces plus visibles et séparables, nommées les floccs. Ces derniers sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués.

L'affinité du fluor pour l'alumine peut être utilisée de façon avantageuse lors d'une clarification, utilisant des sulfates d'alumine comme coagulant  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . Les fluorures sont éliminés sur le floc d'hydroxyde [10].

Le sulfate d'aluminium, sous forme de poudre granulométrique de 2,5 à 25  $\mu\text{m}$ , se dissout en milieu aqueux avec une apparition concomitante d'une co-précipitation d'hydroxyde et de fluorure d'aluminium, suivant ces réactions [19] :



### II.3.2.3. L'Adsorption

L'adsorption semble être une méthode plus attractive que les autres méthodes, en termes de coût, de la simplicité de la conception et de l'exploitation. L'adsorption est un phénomène de surface permettant à des molécules ou atomes (adsorbats) présents dans un liquide ou un gaz de se fixer à la surface d'un solide (adsorbant). Les procédés d'adsorption mettent en œuvre essentiellement un phénomène de physisorption très rapide qui peut être suivi, du fait de la diffusion dans les pores, d'un phénomène de fixation chimique beaucoup plus lent. Les fluorures ont la propriété de s'adsorber sur différents composés minéraux (comme l'apatite où l'ion carbonate peut être remplacé par les ions fluorures pour donner une fluorapatite insoluble), mais également sur l'alumine, le charbon actif, la chaux enrichie de magnésie, des poudres ou des charbons d'os et aussi des poudres de marbre [19].

#### A. Les types d'adsorption

L'adsorption correspond à l'accumulation d'un soluté présent dans une phase liquide ou gazeuse à la surface d'un matériau adsorbant. Ce transfert de matière, selon la nature des forces mises en jeu, peut être décrit par deux modes d'adsorption :

❖ L'adsorption physique réversible (ou physisorption), mettant en jeu des forces intermoléculaires de faible énergie (forces de Van Der Waals ou électrostatiques) entre la

surface de l'adsorbant et les molécules de soluté, gouvernée par la distribution de la taille des pores et celle du composé cible ;

❖ L'adsorption chimique irréversible (ou chimisorption), qui se traduit par la formation de liaisons chimiques ou ioniques entre les molécules de soluté et les groupements fonctionnels de la surface de l'adsorbant. La chimisorption correspond à une adsorption sur sites spécifiques et dépend de la nature chimique de la surface de l'adsorbant, de l'adsorbant et du solvant.

## **B. Facteurs influençant l'adsorption**

L'importance relative de ces interactions est fonction de plusieurs facteurs, comme la nature du soluté, les caractéristiques de l'adsorbant, la physico-chimie de la solution (pH, température, force ionique) et la présence d'autres composés organiques [20].

### **❖ L'adsorbant**

Le phénomène d'adsorption est issu de l'attraction exercée par la surface du solide sur toutes les molécules situées dans la structure poreuse de l'adsorbant. Ce dernier doit avoir une grande capacité d'adsorption, qui est déterminée par la surface interne de l'adsorbant.

Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité [6].

### **❖ Capacité d'adsorption**

La capacité d'adsorption ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) représente la quantité de polluant fixée (mg) par unité de masse de l'adsorbant (g). Cette capacité dépend de la nature du polluant, de l'adsorbant, de la concentration initiale du polluant, de la durée d'agitation, du rapport adsorbant /polluant, de la composition ionique du milieu et de la température.

Pour évaluer cette capacité, des expériences en batch sont nécessaires, elles permettent la connaissance de l'évolution de la concentration du polluant en contact avec l'adsorbant, sous agitation pendant un temps déterminé [18].

### **II.3.3. Traitements physico-chimiques par les procédés à membranes**

Ces procédés ont l'avantage de pouvoir se passer de réactifs chimiques et d'une étape de régénération. L'application industrielle des techniques à membrane, dans ce domaine, dépendra en grande partie de leur sélectivité pour les ions fluorure et de la consommation énergétique, afin de les rendre économiquement compétitifs. Parmi les nombreux procédés à membrane, des expériences de défluoruration d'eaux de boisson ont été menées en mettant en

œuvre les procédés d'électrodialyse, d'osmose inverse, et plus récemment, de nanofiltration [21].

### **II.3.3.1. L'électrodialyse**

C'est une technique séparative dans laquelle des sels dissous sont transportés à travers des membranes ioniques, sous l'action d'un champ électrique. Lorsqu'une solution est envoyée dans les compartiments séparant ces membranes, les cations migrent vers la cathode en traversant des membranes cationiques et les anions vers l'anode en traversant des membranes anioniques. Grâce à une disposition alternée des membranes échangeuse d'anions et de cations, les ions capables de traverser les membranes de type cationique sont arrêtés par les membranes de types anionique et réciproquement. La concentration dans les compartiments de même parité augmente (concentrât) et celle des compartiments adjacents diminue (diluât). L'électrodialyse est une technique qui permet une élimination du fluor afin que le produit réponde aux normes prescrites par l'ISN ou l'OMS. Cependant, elle est inadaptée aux eaux saumâtres (salinité >1 g/L) et n'assure pas une désinfection de l'eau à traiter. L'effet Donnan en dialyse permet aussi, à faible débit, une bonne rétention des ions fluorure. La compétition avec les autres anions reste un inconvénient majeur [22].

### **II.3.3.2. L'osmose inverse (OI)**

La sélectivité des membranes d'osmose inverse est d'origine physico-chimique, basée essentiellement sur le mécanisme de solubilisation – diffusion pour le transfert de solutés. Ce mécanisme d'élimination ionique dépend donc de l'interaction entre la membrane et les ions présents dans l'eau. Ce sont des membranes de type dense permettant de travailler entre 8 et 100 bars (coût énergétique élevé). L'OI est une technique très efficace pour éliminer la quasi-totalité des sels minéraux présents en solution (pas de sélectivité entre les sels), ce qui justifie son utilisation sur plusieurs installations mondiales de dessalement. Pour les besoins d'une eau de boisson, il faut reminéraliser par la suite (sans fluor) pour qu'elle puisse être considérée comme potable. La phase de prétraitement (clarification), généralement très importante, peut atteindre 60% du coût de traitement global. Ainsi, l'osmose inverse, malgré son avantage d'être simple, compact et pouvant fonctionner en continu, présente un coût d'investissement et de fonctionnement élevé, en plus des inconvénients comme la reminéralisation et la forte sensibilité vis à vis des solutions oxydantes [23].

### II.3.3.3. La nanofiltration (NF)

Les membranes sont de type microporeux permettant des pressions ne dépassant pas 20 bars. La NF n'est pas à proprement parlé une nouvelle technique, mais son domaine d'application, compris entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration, est particulièrement étudié depuis quelques années. La sélectivité est à la fois d'origine physique (convection) et chimique (solubilisation–diffusion). Sous certaines conditions, la nanofiltration permet non seulement une décontamination bactérienne totale, mais aussi d'éliminer préférentiellement les ions fluorures et de garder une minéralisation suffisante à l'eau (adoucissement partiel), pour qu'elle soit directement potable et ceci à un coût inférieur à celui de l'osmose inverse [24].

### II.3.4. Traitements électrochimiques

#### II.3.4.1. L'électrocoagulation (EC)

Il s'agit d'un procédé électrochimique qui permet, au cours du traitement d'épuration des eaux fluorurées, de produire des microbulles d'oxygène et d'hydrogène suivant les réactions :



En remontant à la surface, ces bulles finement divisées (< 10 µm) vont entraîner les matières en suspension, les hydrocarbures, les colloïdes, et arriver ainsi à une clarification totale des solutions [19]. Les récents résultats publiés par Parthasarathy 1986 et Yang 2002, ont démontré que l'EC utilisant des anodes en aluminium est efficace pour la défluoruration. Dans la cellule EC, les électrodes en aluminium sont utilisées pour former d'abord des ions aluminium. Ensuite, ces derniers sont transformés en  $\text{Al}(\text{OH})_3$  avant d'être polymérisés en  $\text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$ . On pense que le floc  $\text{Al}(\text{OH})_3$  adsorbe fortement le  $\text{F}^-$ , comme le montre la réaction suivante:



Habituellement, l'opération d'EC est complétée par une électroflottation (EF) afin de séparer le floc formé de l'eau en le faisant flotter jusqu'à la cellule de surface [25].

### II.4. Méthodes d'analyse des fluorures

Le dosage de l'ion fluorure se révèle particulièrement délicat en raison de son comportement différent des autres halogénures, qui est dû à son caractère fortement électronégatif.

Les méthodes de détermination de cet élément sont très nombreuses. Elles dépendent de la nature de l'échantillon à analyser et de sa teneur en fluor. Parmi les plus cités dans la

littérature, on trouve : dosage volumétrique, dosage colorimétrique, dosage gravimétrique, dosage potentiométrique et dosage par électrode spécifique [26].

#### **II.4.1. Dosage volumétrique**

C'est une technique où la concentration d'une solution inconnue est déduite de la mesure d'un certain volume d'une autre solution de concentration connue.

Certains cations (thorium, zirconium, lanthane ...) forment des laques colorées stables en milieu acide au contact des réactifs organiques, tel le SPADNS. Cependant, en présence d'ions fluorures, ils donnent préférentiellement des sels complexes non ionisés. Il faut donc fixer la totalité des fluorures à l'état de fluothoration ou de fluozirconates avant qu'un excès de thorium ionisé permet la formation de l'eau colorée avec le SPADNS. Ce changement de coloration peut. Donc indiquer le terme du dosage des fluorures par le nitrate de thorium [27].

#### **II.4.2. Dosage colorimétrique**

En milieu tamponné à pH 3.5, le complexe rouge formé entre les sels de lanthane et l'alizarine vire au bleu en présence d'ions fluorures par formation d'un complexe ternaire.

L'intensité de la coloration obtenue est proportionnelle à la quantité d'ions fluorures mise en jeu. Notons que le fluor est souvent sous forme de composés ne réagissant pas avec les réactifs utilisés pour le dosage. Il convient donc de le transformer en une forme permettant le dosage du fluor. Pour cela, on procède à une séparation des ions fluorures par distillation réalisée selon le procédé de WILARD et WINTER : méthode basée sur la libération de l'acide fluorhydrique des fluorures par action de l'acide sulfurique ou perchlorique, et sur sa transformation en présence de silice en acide fluosilicique entraînable à la vapeur d'eau. Cet acide est isolé par distillation et recueilli dans de la soude diluée ou il s'hydrolyse en fluorure de sodium [28].

#### **II.4.3. Dosage gravimétrique**

La gravimétrie est une méthode quantitative basée sur la détermination de la masse d'un composé pur auquel l'analyte est apparenté chimiquement. Elle peut permettre de trouver soit la nature d'un composé (par la quantité de l'un de ses ions), soit la quantité d'une substance dans un mélange. On déplace l'équilibre vers les produits, favorisant ainsi une réaction quantitative.

**II.4.4. Dosage potentiométrique**

La potentiométrie est d'une grande facilité d'emploi et autorise des mesures directes. Elle peut s'utiliser dans une échelle étendue de 0.1 à 1000 mg/L. C'est une méthode de titrage durant laquelle on mesure le potentiel électrique d'une solution entre deux électrodes (électrode indicatrice et électrode de référence) en fonction du volume de titrant ajouté, dans le but de déterminer la concentration d'une espèce chimique dans cette solution.

Dans le cas d'un dosage par étalonnage ou par ajouts dosés, la mesure est toujours faite à courant nul (l'électrode indicatrice n'est parcourue par aucun courant lors de la mesure) [29].

**II.4.5. Dosage par électrode spécifique**

On a choisi ce procédé pour le dosage des ions fluorures, car il présente beaucoup d'avantage dont :

- La rapidité (on peut analyser plusieurs échantillons en temps court) ;
- La simplicité (technique facile à maîtriser) ;
- La reproductibilité (les erreurs dépassent rarement 0,8%) ;
- La sensibilité (l'électrode au fluorure n'est pas sensible aux divers cations, ni à la plupart des anions connus, sauf à l'ion hydroxyle qui interfère de façon notable l'électrode et elle est 10 fois plus sensible à l'ion fluorure qu'à l'ion hydroxyle).

Pour doser les ions fluorures, il est nécessaire de travailler en milieu tamponné légèrement acide, à un pH compris entre 5 et 6 [27].

**II.5. Conclusion**

Dans de nombreux pays, plusieurs procédés de défluoruration ont été retenus et leurs optimisations ont été développés soit à l'échelle du laboratoire, sur station pilotes ou même à l'échelle industrielle. L'efficacité de ces procédés est variable selon la nature du procédé et les caractéristiques de l'eau à traiter. Les techniques les plus reconnues mettent en évidence des phénomènes d'adsorption, de précipitation, d'échange d'ions, ainsi que les techniques membranaires et électrochimiques.

***Chapitre III***  
***Matériels et méthodes***

## CHAPITRE III

### MATERIELS ET METHODES

Nous allons présenter, dans ce chapitre, les matériels, les réactifs, les méthodes d'analyse et les procédés utilisés dans cette étude. Les essais ont été effectués au laboratoire de Génie des Procédés de l'Université de Bouira.

#### III.1. Matériels utilisés

Matériel	Photo	Marque
Balance analytique		KERN ABJ-NM/ABS-N
pH-mètre, muni d'une électrode combinée en verre		Adwa
Plaque chauffante avec agitateur magnétique		VELP

Bain marrie		Memmert
Appareil de Jar Test		WisStir Jar Tester
Electrode de fluor		
Potentiomètre		

## III.2. Réactifs utilisés

### III.2.1. Réactifs minéraux

❖ La solution de fluorure utilisée est préparée à partir de fluorure de sodium (NaF) sous forme de poudre concentrée à 98.5% (photo 01)



**Nom :** Fluorure de sodium

**Formule :** NaF

**Masse molaire :** 41.99 g/mol

**Pureté :** 98.5%

**Photo 01 :** Caractéristiques physiques de NaF utilisé

❖ La solution basique utilisée est préparée à partir de pastille d'hydroxyde de sodium (photo 02)



**Nom :** Hydroxyde de sodium

**Formule :** NaOH

**Masse molaire :** 39.99 g/mol

**Pureté :** 97%

**Photo 02 :** Caractéristiques physiques de NaOH utilisé

❖ La solution acide utilisée est préparée à partir d'un acide chlorhydrique liquide (photo 03)



**Nom :** Acide chlorhydrique

**Formule :** HCl

**Masse molaire :** 36.46 g/mol

**Pureté :** 35 - 38%

**Photo 03 :** Caractéristiques physiques de HCl utilisé

### III.2.2. Réactif naturel

Le réactif (l'adsorbant) utilisé dans cette étude est un déchet de poudre de marbre qui est obtenu à partir de la poussière d'un atelier de traitement et de vente de marbre situé dans la ville de Sour El Ghozlane, willaya de bouira.



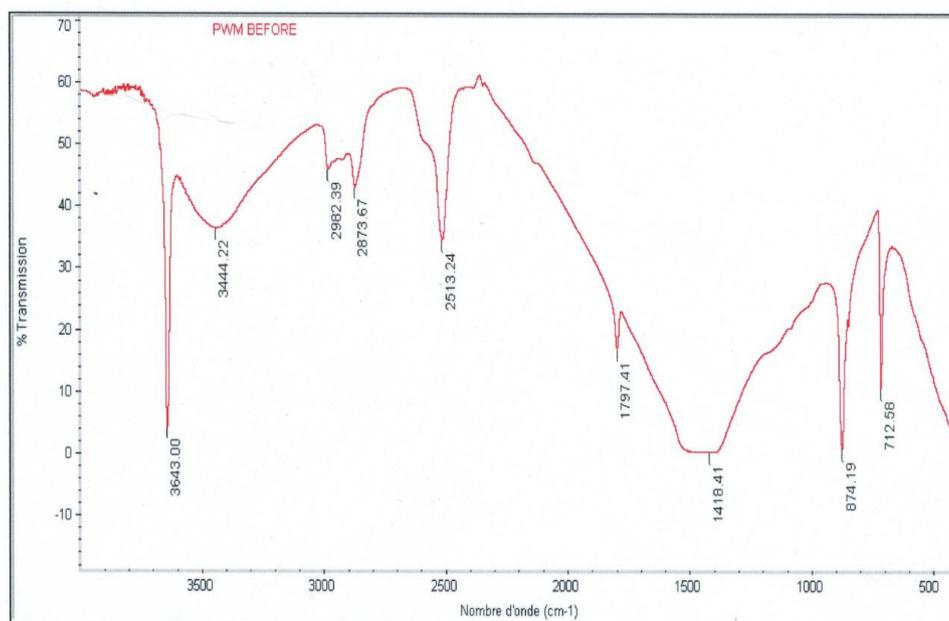
**Photo 04 :** La poudre de marbre utilisée (adsorbant)

### III.3. Détermination des caractéristiques physiques de l'adsorbant

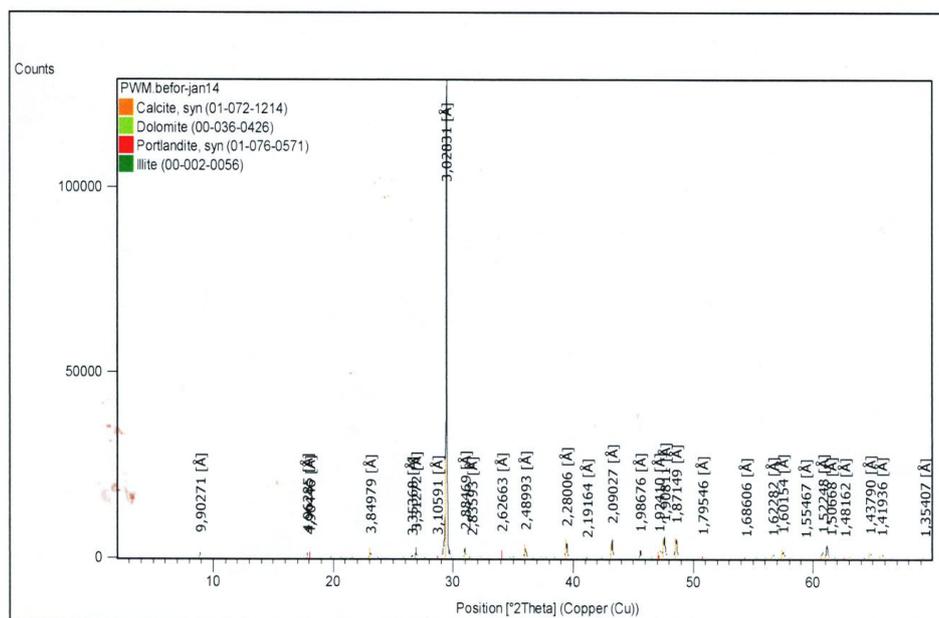
#### III.3.1. Analyse de la poudre de marbre

Nous avons mené une étude paramétrique, pour étudier l'adsorption des fluorures sur la poudre de marbre. Cette dernière a été tamisée et les grains ayant une taille comprise entre 25 et 63  $\mu\text{m}$  ont été utilisés dans les expériences.

Un échantillon de cette poudre a été analysé par spectroscopie infra rouge et par diffraction aux rayons X, les résultats obtenus sont représentés sur la **figure III.1** et la **figure III.2**, respectivement.



**Figure III.1 :** Spectre infra rouge de la poudre de marbre



**Figure III.2 :** Diffractogramme Rayon X de la poudre de marbre

Nous observons à partir de la **figure III.1**, que :

- ✓ Les pics à 712, 874 et 1418  $\text{cm}^{-1}$  représentent le pic de vibration  $\nu_3$  de  $\text{CO}_3^{2-}$  et le pic 1797  $\text{cm}^{-1}$  représente le pic de vibration  $\nu_2$  de  $\text{CO}_3^{2-}$  [30] ;
- ✓ Le pic à 2513  $\text{cm}^{-1}$  coïncide avec le spectre de la calcite  $\text{CaCO}_3$  [31] ;
- ✓ Le pic de vibration d'élongation  $\text{OH}^-$  qui apparaît à 3643  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribué à la chaux hydratée  $\text{CaOH}_2$  [32].

Et à partir de la **figure III.2**, que la poudre de marbre est un mélange de calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), de dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), de portlandite ( $\text{CaOH}_2$ ) et de l'illite  $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ . Le Calcium représente le plus grand pourcentage (96.3% en Ca déterminé par fluorescence X).

### III.3.2. Les masses volumiques

Nous avons eu à déterminer deux types de masse volumique : la masse volumique apparente et la masse volumique réelle. Chacune des deux paramètres a son importance, du point de vue de la caractérisation du matériau. Il faut rappeler que la masse volumique d'un corps est le rapport de sa masse sur son volume.

#### III.3.2.1. Masse volumique apparente

La masse volumique apparente tient en compte le volume apparent, c'est-à-dire le volume des grains y compris le volume interstitiel. Pour la détermination de cette grandeur, nous avons utilisé un pycnomètre de 20 mL et une balance de précision. La balance est tarée avec

l'éprouvette graduée puis cette dernière est remplie de l'adsorbant jusqu'au trait de jauge avant de procéder à la pesée. La masse volumique apparente est déterminée par la relation suivante :

$$\rho_{ap} = m_p/V_{ep} \quad (\text{III. 1})$$

Avec :

$\rho_{ap}$  : Masse volumique apparente (g/mL) ;

$m_p$  : Masse de la pesée (g) ;

$V_{ep}$  : Volume de l'éprouvette ( mL).

Après calcul, on trouve :  $\rho_{ap} = 1.409 \text{ g/mL}$

### III.3.2.2. Masse volumique réelle

Ce type de masse volumique est plus exact que la précédente donc pour certains calculs, c'est elle qu'on utilise. Elle ne tient pas compte du volume interstitiel mais tout simplement du volume des pores du matériau. Dans ce cas, nous avons, également, utilisé une balance de précision et un pycnomètre de 20 mL. Cette dernière est remplie avec de l'eau jusqu'à un volume  $V_i = 50 \text{ mL}$ , ensuite une masse de l'adsorbant bien connue est introduite dans l'éprouvette. Ainsi, l'eau initialement introduite augmente de niveau jusqu'à une nouvelle graduation correspondante à un nouveau volume  $V_f$ . La masse volumique réelle est exprimée par la relation suivante :

$$\rho_r = m_p/V_p = m_p/(V_f - V_i) \quad (\text{III. 2})$$

Avec :

$\rho_r$  : Masse volumique réelle (g/mL) ;

$V_p$  : Volume des particules ;

$V_i$  : Volume de l'eau initial (mL) ;

$V_f$  : Volume de l'eau final (mL).

Après calcul, on trouve :  $\rho_r = 2.401 \text{ g/mL}$

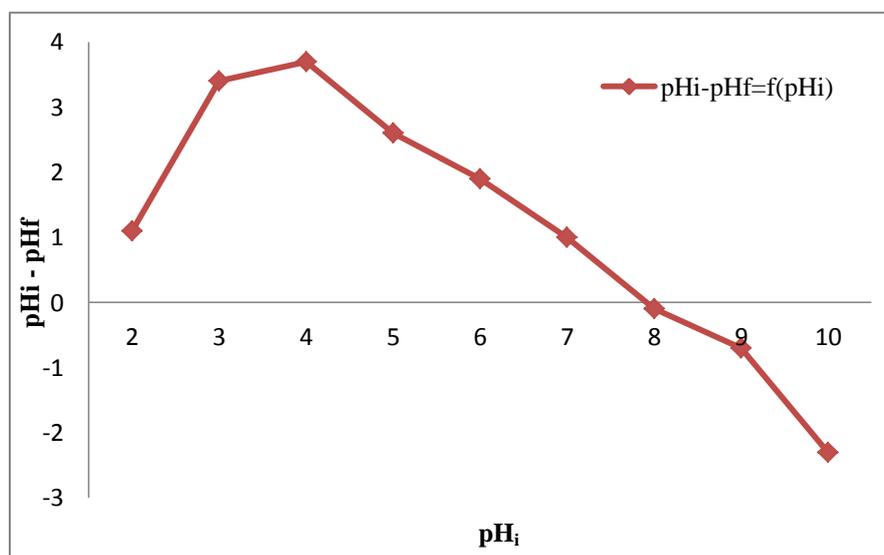
**NB** : Etant donné que la graduation maximale de l'éprouvette est de 100, la masse pesée est choisie de telle sorte que le volume d'eau qu'elle déplace ne dépasse pas 100 mL.

### III.3.3. Détermination du point isoélectrique

Selon Bolger, le caractère acide ou basique d'une surface s'exprime par son point isoélectrique « Is » ou point de charge zéro «  $pH_{PZC}$  », défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe, sous un potentiel électrique neutre. Le  $pH_{PZC}$  correspond au point où  $pH_i = pH_f$ .

- Si  $pH < pH_{PZC}$ , alors la charge nette est positive ;
- Si  $pH > pH_{PZC}$ , alors la charge nette est négative.

La procédure suivie pour la détermination du  $pH_{PZC}$  de notre poudre de marbre est la suivante : des solutions de 50 ml contenant 1g de la poudre de marbre ont été préparées dans différentes fioles, puis versées dans des béchers afin de pouvoir ajuster leurs pH aux pH désirés [2 - 10], au moyen des solutions de NaOH ou de HCl (0.1M). Ces béchers ont été fixés et agités pendant 24 heures. Après avoir atteint l'équilibre, leurs pH finaux ( $pH_f$ ) ont été mesurés. Pour trouver le point isoélectrique on trace  $(pH_f - pH_i) = f(pH_i)$ .



**Figure III.3 :** Résultat de l'étude par le point de charge zéro de la poudre de marbre

La poudre de marbre a un point isoélectrique égal à 8 (**figure III.3**). Pour un pH de la solution supérieur au point isoélectrique, la surface de l'adsorbant est chargée négativement. Ce qui défavorise l'adsorption des ions fluorures, conduisant à un faible taux de rétention. Alors que, pour un pH de la solution inférieur au point isoélectrique, la rétention des ions fluorures est favorisée et ça est due à la différence de charge avec l'adsorbant.

### III.4. Etude de l'adsorption des ions fluorures

Pour cette étude, toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante (25°C). Les effets de température, du pH, de la quantité d'adsorbant et de la concentration initiale en ions fluorures ont été étudiés.

Dans un erlenmeyer, on a introduit 4g d'adsorbant et on a complété avec de l'eau à traiter jusqu'à avoir une solution de 1 litre, puis on a maintenu cette solution sous une agitation de 100 tr/min pendant une heure. A la fin de chaque expérience, la teneur en ions fluorures résiduelles est déterminée à l'aide d'une électrode spécifique.

#### III.4.1. Préparation des solutions

➤ **Solutions de 10, 20, 30, 35, 40 et 50 mg/L du fluor (F)**

On a préparé six (06) solutions de un litre à différentes concentration du fluor. Après une heure d'agitation, on les a laissé reposer avant de les employer, en les réservant à l'abri de la lumière.

➤ **Solution d'hydroxyde de sodium (NaOH, 0.1M)**

On a préparé 500 mL d'une solution de NaOH à 0.1 M. La masse de NaOH a été calculé à partir de la formule :

$$m = C \cdot M \cdot V \quad (\text{III.3})$$

Avec :

**C** : Concentration de NaOH (mol/L);

**M** : Masse molaire de NaOH (g/mol) ;

**V** : Volume de la fiole (L).

➤ **Solution de chlorure d'hydrogène (HCl, 0.1M)**

On a préparé 500 mL d'une solution de HCl à 0.1 M, à partir d'une solution mère d'HCl à 11.91 M. On a déterminé le volume de cette solution mère pris, en utilisant la formule :

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (\text{III.4})$$

Avec :

**C** : Concentration de HCl (mol/L) ;

**V** : Volume de la fiole (L) ;

**Indice 1** : Solution fille ;

**Indice 2** : Solution mère.

### III.4.2. Essais d'adsorption en batch

Les solutions contenant le fluorure de sodium, à différentes concentrations initiales auxquelles on a ajouté différentes masses d'adsorbant (poudre de marbre) ont été versées dans une série de béchers de 500 mL. Les échantillons sont maintenus sous agitation pendant 1 heure à une vitesse de 100 tr/min et à une température de 25°C. L'étude cinétique est réalisée, en prélevant une quantité de la solution pendant un intervalle de temps de 10 min. Les effets étudiés par le dispositif de Jar test sont :

#### ➤ Effet combiné de la masse d'adsorbant et de la concentration initiale du fluorure de sodium sur l'abatement du fluor

Dans cette étude, on a préparé des solutions de 1L à pH = 7 et à T = 20°C, contenant une masse donnée de NaF à différentes concentrations du fluor (10, 20, 30, 35, 40 et 50 mg/L) avec une quantité de la poudre de marbre à différentes masses (0.4, 0.6 et 1 g/L), qu'on a complété avec de l'eau distillée. Les solutions obtenues ont été agitées à une vitesse de 100 tr/min et des prélèvements ont été effectués chaque 10 min pendant une heure.

#### ➤ Effet du pH

Des solutions contenant 2 g de la poudre de marbre et d'une solution fluorée à 10 mg/L ont été ajustées à diverses valeurs de pH (3.5, 4, 5.6, 6.1, 7 et 8) pendant un temps de 60 minutes de traitement. Le pH de la solution est fixé par ajout de HCl (0.1 M) ou de NaOH (0.1 M) à l'aide d'un pH-mètre, sous agitation.

#### ➤ Effet de la quantité d'adsorbant

Pour montrer l'effet de la quantité d'adsorbant sur l'adsorption du fluor, des expériences ont été menées pour une concentration initiale de 10 mg/L à pH = 7, avec 0.5, 2, 4, 6, 8 et 10 mg/L de la poudre de marbre, à une vitesse d'agitation de 100 tr/min et à T = 20°C.

#### ➤ Effet de la concentration initiale en fluor

Pour cette étude, des expériences ont été réalisées avec une quantité de 600 mg/L de la poudre de marbre à laquelle on a ajouté des concentrations de 10, 20, 30, 35, 40 et 50 mg/L en fluor, puis agité à 100 tr/min pendant une heure dont le pH a été ajusté à 7.

#### ➤ Effet de la température

L'effet de la température sur le phénomène d'adsorption a été étudié, en utilisant le bain marie et en variant ce paramètre (15, 30, 35 et 40°C), pour un pH égale à 7. Les expériences ont été

effectuées avec une concentration en fluor de 10 mg/L avec 4g/L d'adsorbant, à une vitesse de 100 tr/min.

➤ **Effet de la vitesse d'agitation**

L'effet de la vitesse d'agitation sur l'élimination des fluors a été étudié, en utilisant des agitateurs magnétiques. Nous avons opté de travailler avec quatre valeurs de la vitesse (50, 100, 150 et 200 tr/min). Les expériences ont été réalisées avec une concentration initiale de 10mg/L en fluor avec 1g/L de la poudre de marbre, à pH initiale égal à 7 et à  $T = 25^{\circ}\text{C}$ .

### III.4.3. Dispositif expérimental (Jar test)

L'adsorption a été réalisée avec le Jar test, en utilisant la poudre de marbre comme adsorbant et le fluorure de sodium (NaF) comme adsorbat.

Le jar test consiste en une rangée de bécher alignés sous un appareillage permettant de tous les agiter à la même vitesse. Les différents béchers ont reçu une dose différente de réactifs et à la fin de l'expérimentation, on détermine quels sont les couples (quantités de réactifs / vitesse et temps d'agitation) qui permettent d'obtenir l'eau la plus limpide. Les floccs les plus gros et les mieux décantés.

Le rendement d'adsorption R (en %) a été calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (\text{III.5})$$

Avec :

$C_0$  : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L) ;

$C_e$  : Concentration finale (à l'équilibre) de l'adsorbat (mg/L).

### III.5. Méthode d'analyse et d'élimination des fluorures

Etant donné l'attribution de la toxicité aux fluorures contenus dans les eaux de consommation et comme rejets dans certaines industries, il est recommandé de bien analyser les fluorures pour pouvoir les éliminer. La méthode utilisée dans l'analyse des fluorures c'est la méthode potentiométrique.

#### III.5.1. Mesure de la teneur en ions fluorures par potentiométrie

Cette méthode utilise une électrode sélective qui peut être utilisée pour la mesure des fluorures totaux solubilisés dans les eaux de boisson, les eaux souterraines, les eaux de surface, les eaux usées domestiques et industrielles et dans les extraits de sol. C'est la méthode appliquée dans ce travail expérimental.

Les fluorures sont mesurés à l'aide d'une électrode spécifique aux ions fluorures, en conjonction avec une autre électrode de référence et un pH-mètre avec un millivoltmètre intégré ou un ionomètre calibré de façon à donner, directement, la concentration des fluorures. Les échantillons sont mélangés à une solution tampon d'ajustement total : Total Ionic Strength Adjuster Buffer (TISAB). Cette solution nous permet de complexer les ions fluorures, d'ajuster la force ionique de la solution à analyser et de régler le pH à 5 - 5.5. L'étalonnage est réalisé en analysant une série de solutions étalons et en traçant les potentiels ainsi mesurés en fonction de la concentration des fluorures.

#### ❖ Préparation de la solution étalon

On prépare une solution mère de 1g/L en faisant dissoudre 1g de NaF dans un litre d'eau distillée. Puis on fait des solutions filles étalons de 11, 22, 33, 38, 44 et 55 mg/L.

#### ❖ Préparation de la solution TISAB

On fait dissoudre dans une fiole de 500 ml, qu'on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, le mélange suivant :

- 57 ml d'acide acétique ;
- 58 g de chlorure de sodium ;
- 0,3 g de citrate de sodium.

### III.5.2. Principe de la méthode

Pour réaliser un dosage potentiométrique, il faut disposer :

- D'une électrode indicatrice dont le potentiel est fonction de la concentration de l'espèce active. En fait, le potentiel est fonction de l'activité de l'espèce, mais moyennant certaines précautions, il est possible de le relier directement à la concentration ;
- D'une électrode de référence dont le potentiel est constant ;
- D'un appareil de mesure, appelé potentiomètre, couplé ou non avec une burette automatique et un enregistreur. Dans le cas du dosage d'ions avec une électrode spécifique, le potentiel doit être mesuré avec une précision de 0,1 mV.

Lorsque, on effectue un dosage avec réaction chimique, la mesure du potentiel peut être effectuée à courant nul ou à courant imposé. Dans le cas d'un dosage par étalonnage ou par ajouts dosés, la mesure est toujours faite à courant nul (l'électrode indicatrice n'est parcourue par aucun courant lors de la mesure).

On commence par l'établissement d'une courbe d'étalonnage pour lier le potentiel électrique de la solution avec des concentrations du fluor connues. On utilise la méthode d'analyse potentiométrique sélective.

### III.5.3. Procédure expérimentale

- Dans un bécher de 100 ml, on met à l'aide d'une pipette jaugée des quantités de 10 ml de chaque solution étalon (à différentes concentrations (11, 22, 33, 38, 44 et 55) et on rajoute à chacune d'elle 10 ml de solution TISAB, qui est utilisée pour éliminer l'effet des métaux présents dans la solution ;
- On trempe dans le bécher les deux (02) électrodes (électrode de référence et spécifique) ;
- On pose le bécher sur l'agitateur et on le met en marche, puis le voltmètre et on prélève la différence de potentiel donné par l'appareil, pour chacun des échantillons ;
- On trace la courbe du potentiel électrique  $E_{CS}$  par rapport au  $\text{Log } C$ .

Ainsi avec la courbe obtenue, qui est une droite de la forme  $\mathbf{E} = \mathbf{a} \log C + \mathbf{b}$  où E est le potentiel électrique de la solution et  $\log C$  est la concentration en ions fluorures en temps T. On obtient dans les expériences d'adsorption des potentiels électriques des solutions choisies par rapport au temps d'agitation. Ces potentiels sont convertis en concentrations du fluor par l'utilisation de l'équation de l'étalonnage de manière  $\mathbf{Log} C = \frac{\mathbf{E}-\mathbf{b}}{\mathbf{a}}$

***Chapitre VI***  
***Résultats et discussions***

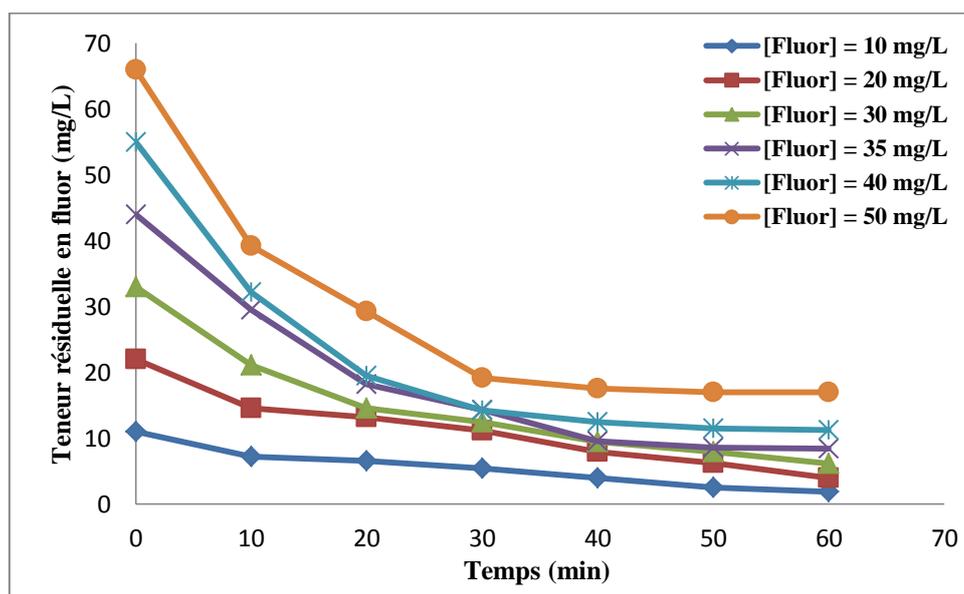
## CHAPITRE IV

### RESULTATS ET DISCUSSION

#### Etude paramétrique de l'adsorption

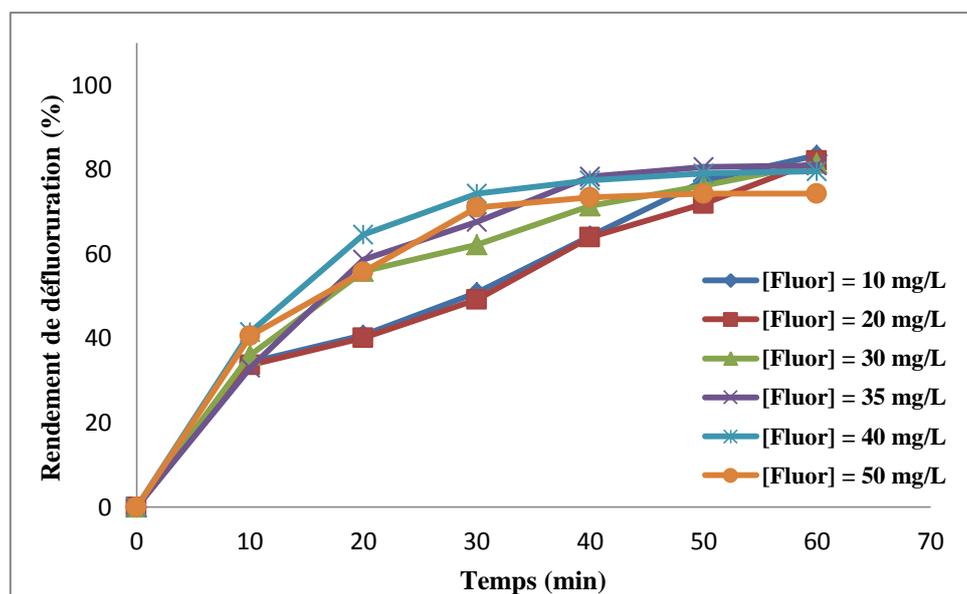
##### IV.1. Influence de la concentration initiale du fluor

Les résultats obtenus sont rapportés sur la **figure (IV.1)** où nous avons reproduits la concentration résiduelle en ions fluorures en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat.



**Figure IV.1 :** Influence de la concentration initiale du fluor sur la cinétique de défluoruration (pH = 7,  $v = 100$  tr/min,  $T = 26^{\circ}\text{C}$ )

La défluoruration est meilleur à une faible concentration du fluor, soit 10 mg/L avec une concentration de 1.84 mg/L au bout de 60 minutes, pour la poudre de marbre. Dès que la solution est plus chargée de ces ions, le traitement nécessite un temps réactionnel plus long pour aboutir à l'élimination total de cet élément. La baisse de la teneur en fluor dans le filtrat traduit l'augmentation de la quantité du fluor adsorbée avec le temps. Ce processus s'explique par la disponibilité des sites d'adsorption de la poudre de marbre vis-à-vis des ions fluorures [8].



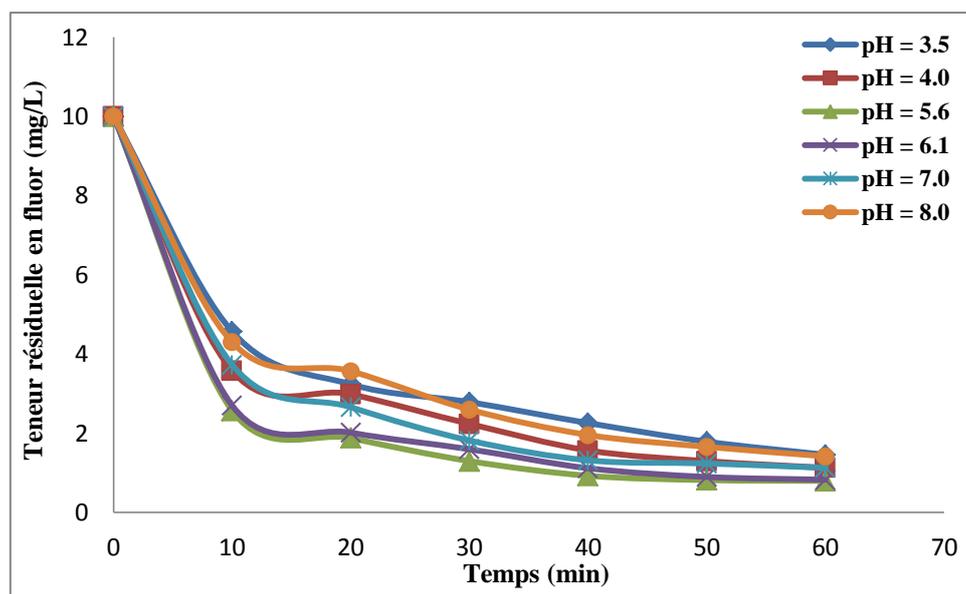
**Figure IV.2 :** Rendement de défluoruration en fonction de la concentration initiale du fluor (pH = 7, v = 100 tr/min, T = 26°C)

L'augmentation du taux de défluoruration est inversement proportionnelle à l'augmentation de la charge du polluant, le pourcentage d'adsorption des ions fluorures par l'adsorbant atteint son maximum à 83.27% d'après la **figure (IV.2)**. On conclut que, la cinétique de défluoruration est d'autant plus rapide que la concentration initiale est faible et le rendement des ions fluorures n'est pas affecté par la concentration initiale en fluorures. Ce qui pourrait être considéré comme un avantage important.

## IV.2. Influence du pH

Le pH est un facteur important. Il a une très grande influence, car il détermine la nature et la concentration de l'espèce « Fluor » dans le milieu.

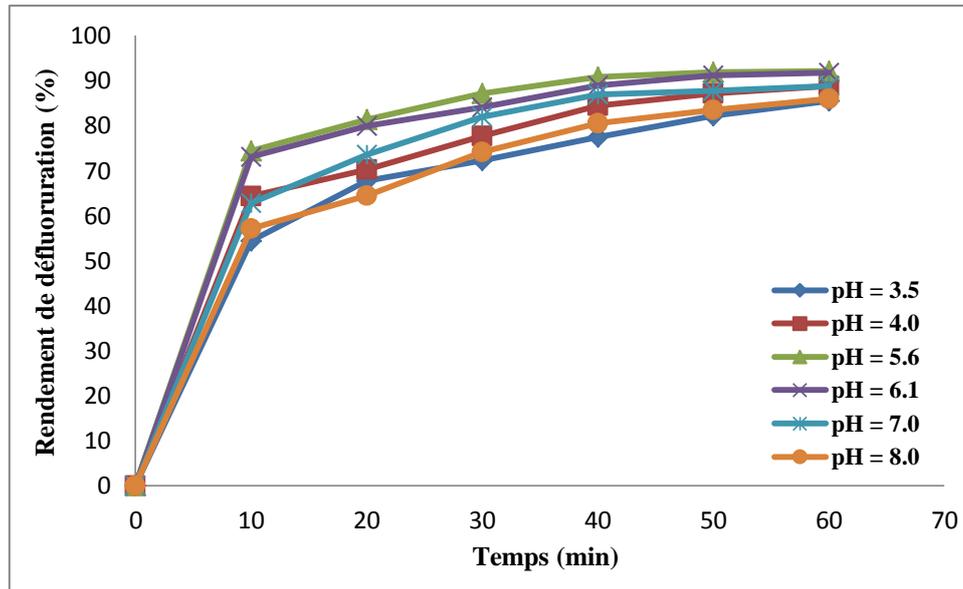
Les résultats expérimentaux, d'après la **figure (IV.3)** rapportée à l'évolution des quantités adsorbées du fluor par la poudre de marbre en fonction des pH initiaux du milieu allant de 3.5 jusqu'à 8, signalent une faible adsorption des ions fluorures aux pH très élevés (pH = 8) ou très faibles (pH = 3.5). En effet, une meilleure rétention a été enregistrée à pH = 5.6 avec une valeur de 0.79 mg/L.



**Figure IV.3 :** Influence du pH sur la cinétique de défluoruration  
( $v = 100$  tr/min,  $T = 26^{\circ}\text{C}$ )

Pour le domaine du ( $\text{pH} = 3.5 - 4$ ), on remarque une diminution de la quantité adsorbée, cela peut être expliqué par le fait qu'à des faibles valeurs du pH, la surface de l'adsorbant serait entourée par les ions  $\text{H}^+$ , ce qui diminue l'interaction des ions fluorures (polluant) avec les sites de l'adsorbant et empêche la formation de liaisons entre le fluor et le site actif, en raison de la répulsion électrostatique et la compétition entre les ions  $\text{H}^+$  et le fluor pour les sites d'adsorption. Par contre, lorsque le pH augmente, la concentration en  $\text{H}^+$  diminue ce qui engendre une bonne interaction entre les ions fluorures et les sites de la surface. Une observation similaire a été précédemment rapportée pour l'adsorption du fluor sur la poudre de marbre [33]. Et que les valeurs du pH basique entraînent une forte diminution des quantités adsorbées de l'adsorbant. Ceci peut s'expliquer par l'existence des ions hydroxydes ( $\text{OH}^-$ ) en excès dans la solution en compétition avec les molécules de fluorure, vis-à-vis de l'adsorption sur la poudre de marbre [34].

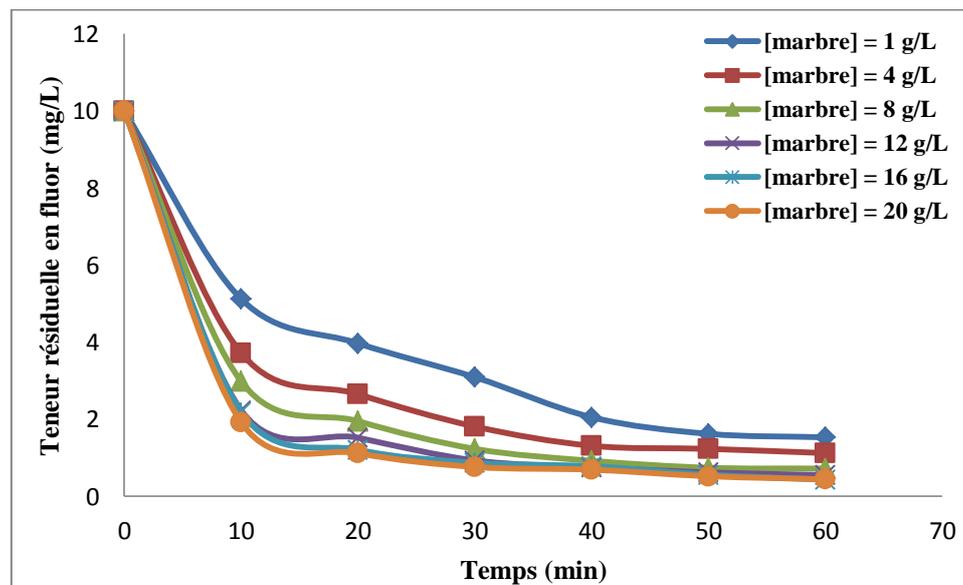
D'après les courbes de la **figure (IV.4)**, nous pouvons constater que le meilleur rendement de défluoruration est obtenu dans le domaine de  $\text{pH} = 5.6$ . Tel que, une meilleure efficacité d'adsorption a été observé, en éliminant le fluor avec un rendement de 92.1%. On remarque que le taux d'élimination du fluor augmente avec le pH jusqu'à atteindre un maximum (à un  $\text{pH} = 5.6$ ) puis décline rapidement. Lorsque le pH augmente à 8, la diminution de la rétention est peut être expliqué par l'excès des ions  $\text{OH}^-$  qui entourent le fluorure de sodium par attraction électrostatique, ce qui les empêche d'être retenus sur les sites cationique de l'adsorbant.



**Figure IV.4 :** Rendement de défluoruration en fonction du pH  
( $v = 100$  tr/min,  $T = 26^{\circ}\text{C}$ )

### IV.3. Influence de la quantité d'adsorbant

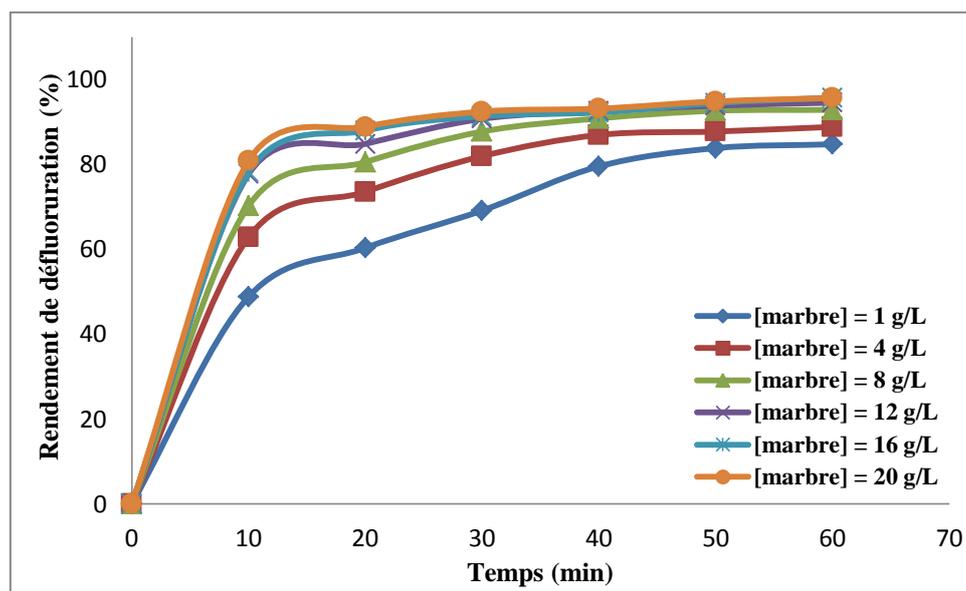
A partir de la **figure IV.5**, on remarque que l'allure des courbes présente le même profil pour les différentes doses de la poudre de marbre et une diminution de la teneur résiduelle en ions fluorures avec l'augmentation de la quantité de la poudre, au cours du temps a été constaté, également [35].



**Figure IV.5 :** Influence de la charge en poudre de marbre sur la cinétique de défluoruration  
( $\text{pH} = 7$ ,  $v = 100$  tr/min,  $T = 20^{\circ}\text{C}$ )

Ces résultats montrent que la teneur résiduelle en ions fluorures diminue, brutalement, au bout de 30 min et ensuite, légèrement, jusqu'à atteindre 50 min, à partir de laquelle elle devient pratiquement constante.

Nous observons, également, à partir de la **figure IV.6**, qu'avec l'augmentation de la quantité de la poudre de marbre, le pourcentage d'élimination des ions fluorures augmente. Un rendement optimal de 95.7% est atteint pour 16 g/L d'adsorbant. Nous pouvons attribuer cette augmentation à une plus grande surface offerte par l'adsorbant et donc, à un nombre plus grand de sites disponibles [36].

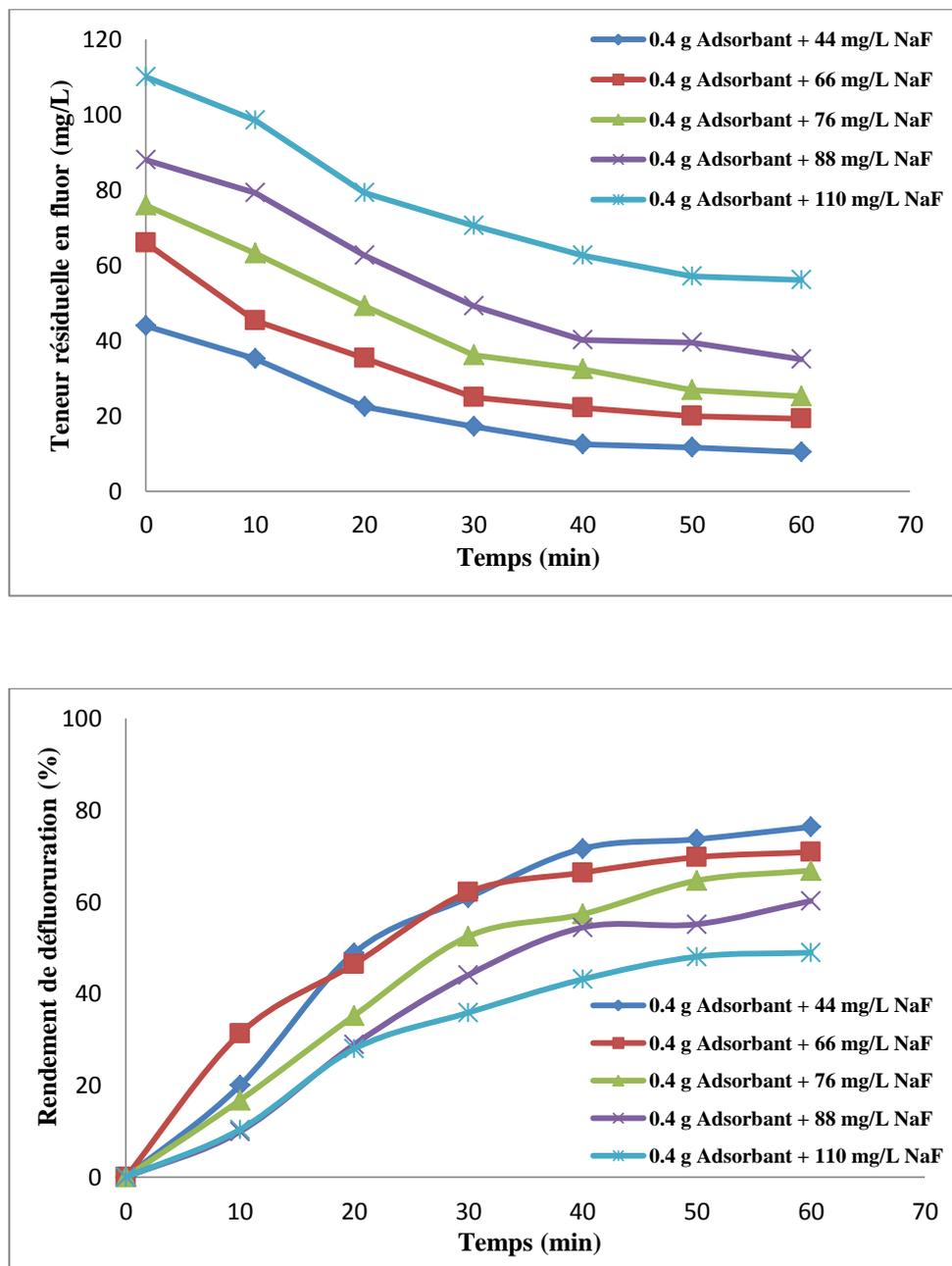


**Figure IV.6 :** Rendement de défluoruration en fonction de la charge en poudre de marbre (pH = 7,  $v = 100$  tr/min,  $T = 20^{\circ}\text{C}$ )

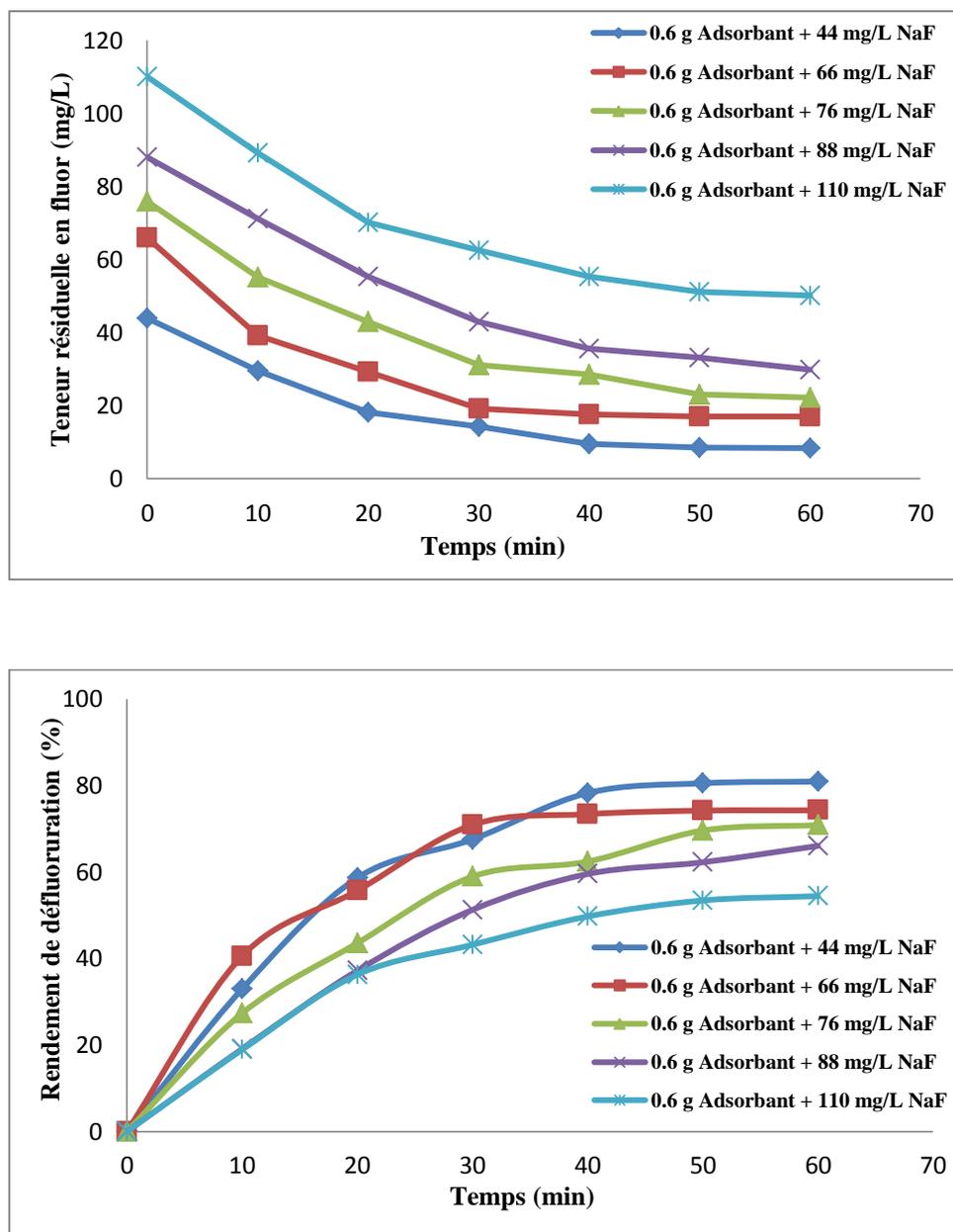
#### IV.4. Effet combiné de la masse d'adsorbant et de la concentration initiale de fluor sur l'abattement de fluor

D'après les **figures IV.7, IV.8 et IV.9**, nous remarquons très clairement que le taux d'élimination des ions fluorures est important pour de faibles concentrations initiales du fluor et pour une quantité plus élevée de la poudre de marbre et il continue à augmenter jusqu'à l'équilibre.

On constate un meilleur rendement de 97% pour 1g d'adsorbant (poudre de marbre) à une concentration minimale du fluor (44 mg/L). Par contre, une diminution très remarquable de la teneur résiduelle des ions fluorures, pour les différentes concentrations initiales du fluor.



**Figure IV.7 :** Effet combiné de la masse d'adsorbant 0.4 g et de différentes concentrations de NaF en fonction du temps ( $\text{pH} = 7$ ,  $v = 100 \text{ tr/min}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )



**Figure IV.8 :** Effet combiné de la masse d'adsorbant 0.6 g et de différentes concentrations de NaF en fonction du temps (pH = 7, v = 100 tr/min, T = 25°C)

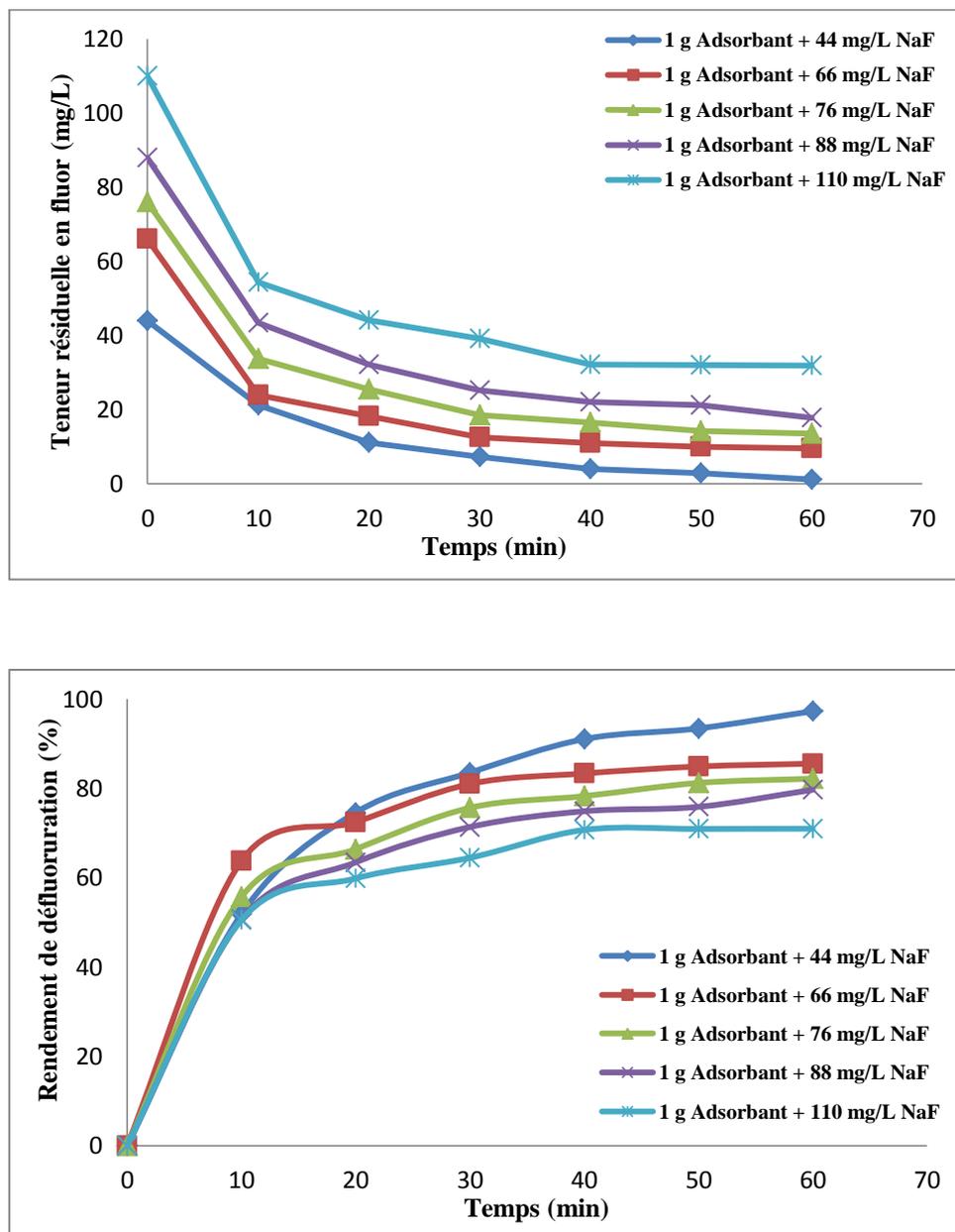
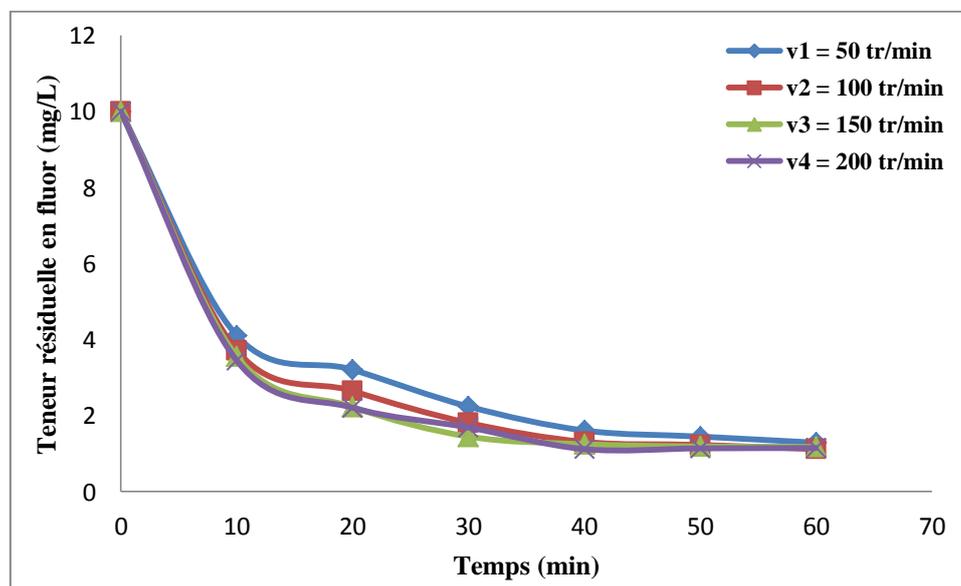


Figure IV.9 : Effet combiné de la masse d'adsorbant 1g et de différentes concentrations de NaF en fonction du temps ( $\text{pH} = 7$ ,  $v = 100 \text{ tr/min}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

### IV.5. Influence de la vitesse d'agitation

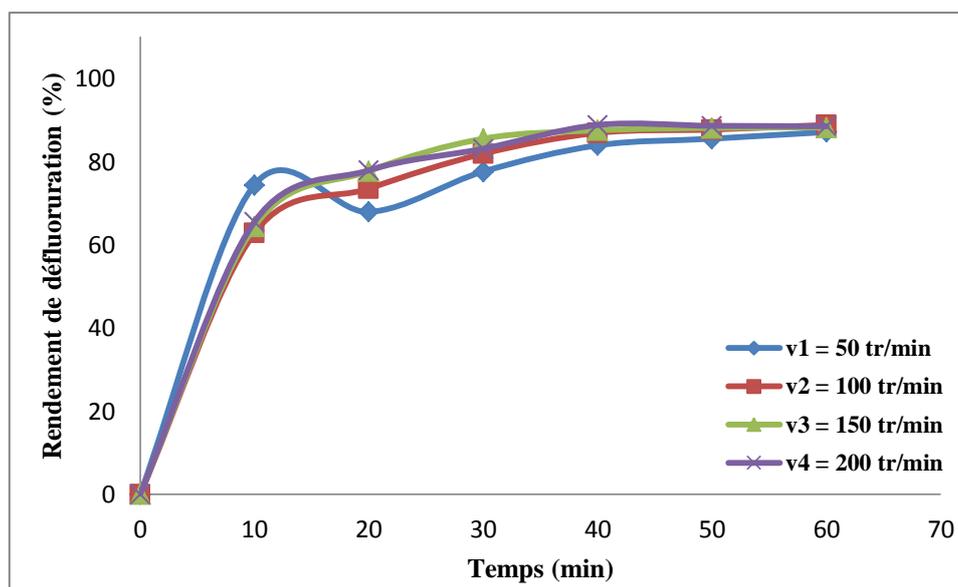
La vitesse d'agitation est un paramètre important qui contrôle l'efficacité du phénomène d'adsorption. Une agitation nulle rend difficile, voire extrêmement lent, le contact entre l'adsorbant et l'adsorbat, alors qu'une agitation forte favorise ce contact. La dépense énergétique est alors plus importante dans ce cas. La vitesse d'agitation a été étudiée pour déterminer l'influence de ce paramètre sur l'efficacité d'élimination des ions fluorures.

La **figure IV.10** montre que la défluoruration est beaucoup plus rapide lorsque l'agitation est importante. Cependant, on observe plus d'effet lorsque l'agitation atteint 100 tr/min. Cela prouve que, le transfert entre les ions fluorures en solution et l'adsorbant est réalisé très efficacement pour une vitesse d'agitation de 100 tr/min. Lorsque cette vitesse est faible, la solution contenue dans le réacteur n'est pas homogène, en particulier, la zone avoisinante les électrodes apparaît plus trouble, contrairement au reste du réacteur qui apparaît plus clair. Lorsque la vitesse d'agitation est importante la solution apparaît homogène, dans ce cas la concentration en fluorures diminue progressivement en fonction du temps [37].



**Figure IV.10** : Influence de la vitesse d'agitation sur la cinétique de défluoruration (pH = 7, T = 25°C)

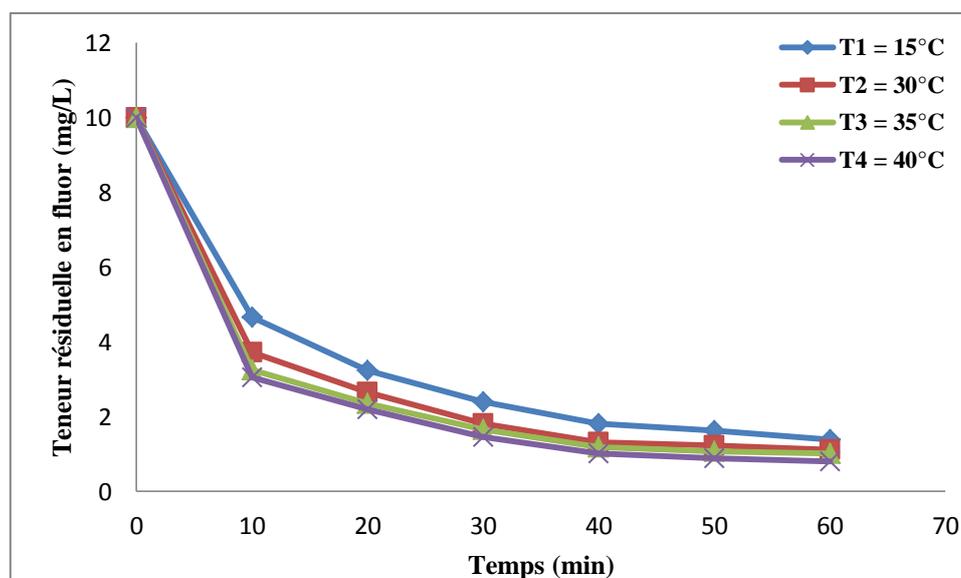
Les résultats obtenus dans la **figure IV.11**, montrent que les rendements d'élimination des ions fluorures augmentent avec le temps d'agitation des solutions aqueuses et atteignent des valeurs maximales de l'ordre de 88.8%, pendant un temps d'équilibre de 60 minutes de contact. Au-delà de ce temps, nous pouvons observer une stabilisation de ces rendements pour chaque adsorbant.



**Figure IV.11 :** Rendement de défluoruration en fonction de la vitesse d'agitation (pH = 7, T = 25°C)

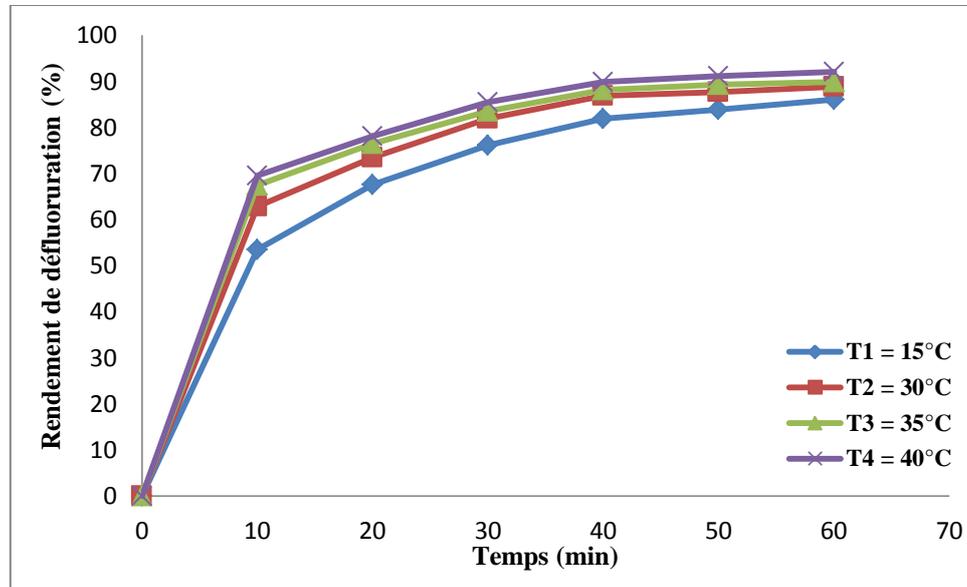
### VI.6. Influence de la température

Les courbes obtenues à différentes températures ont la même allure. La **figure IV.12**, montre que la teneur résiduelle en ions fluorures diminue au cours du temps avec l'augmentation de la température, donc on peut déduire que la capacité d'adsorption est proportionnelle avec la température.



**Figure IV.12 :** Influence de la température sur la cinétique d'adsorption (pH = 7, v = 100 tr/min)

Au stade initiale du contact solide - liquide, l'adsorption est rapide vu la disponibilité des sites d'adsorption et les ions fluorures peuvent interagir facilement, de sorte qu'un taux d'adsorption plus élevé est obtenu. Dans ce cas, une augmentation de la température favorise la diffusion des molécules à travers les particules de la poudre de marbre (l'adsorbant) [38].



**Figure IV.13 :** Rendement de défluoruration en fonction de la température (pH = 7,  $v = 100$  tr/min)

Au vu de la **figure IV.13**, le taux d'adsorption à l'équilibre des ions fluorures augmente avec l'augmentation de la température.

***CONCLUSION***

***GENERALE***

### **CONCLUSION GENERALE**

Ce travail, a pour objectif principal d'améliorer la technique d'adsorption par l'introduction de la poudre de marbre, appliquée au traitement des eaux de consommation chargées en fluorures. Pour ce faire, nous avons appliqué le procédé d'adsorption dans le traitement de solutions synthétiques préparées à partir de fluorure de sodium (NaF).

L'influence de différents paramètres sur le processus de défluoruration de l'eau par l'adsorption sur la poudre de marbre a été étudiée. Les fluorures dissous sont éliminés d'une eau sans être modifiés et la poudre de marbre utilisée pour le traitement des eaux est un adsorbant fabriqué industriellement.

Les résultats obtenus au cours de cette étude ont permis de montrer que les possibilités de rétention du fluor par la poudre de marbre sont non négligeables. L'efficacité de l'adsorption semble également être fortement influencée par certains paramètres, tels que le pH, l'effet combiné de la masse d'adsorbant et de la concentration initiale du fluor, la quantité d'adsorbant, la concentration initiale du fluor, la vitesse d'agitation et la température.

- Une faible adsorption des ions fluorures est signalée avec des pH très élevés (pH = 8) ou très faibles (pH = 3.5). En effet, une meilleure rétention a été enregistrée à pH = 5.6 avec une valeur de 0.79 mg/L ;
- Pour l'effet combiné de la masse d'adsorbant et de la concentration initiale du fluor, nous avons constaté que la défluoruration est meilleure pour 1g de la poudre de marbre (adsorbant) à une concentration minimale de 44 mg/L de NaF avec un rendement maximal de 97 % ;
- La quantité d'adsorbant est efficace à une masse de 16 g avec un rendement optimal de l'ordre de 95.70%.
- La faible concentration initiale du fluor (1,84 mg/L) donne une meilleure défluoruration avec un taux maximal de 83.27% ;
- La quantité de fluor adsorbée est meilleure au voisinage de 88.8 % à 100 tr/min ;
- La teneur résiduelle en ions fluorures diminue au cours du temps avec l'augmentation de la température. L'adsorption du fluor est donc favorisée à haute température.

En résumé, l'utilisation des propriétés adsorbantes de la poudre de marbre pour l'amélioration de la qualité des eaux destinées à l'alimentation humaine, nous semble être une solution intéressante pour l'avenir.

# *Références bibliographiques*

## Références bibliographiques

- [1]- C.F. Esmi, « Etude d'un procédé de type " rejet zéro " appliqué aux effluents chargés en métaux lourds et radionucléides par couplage nanofiltration et électro-élution contrôlée », Thèse de Doctorat, Université Montpellier 2, France, 2014.
- [2]- L.F. Colman-Dovonon, H.H. Soclo, M.A. Nonvignon-Graguidi et A.Youssao, « Utilisation des os calcinés dans la défluoruration des eaux contaminées : Détermination expérimentale de la température de calcination et de la granulométrie optimales des os », original paper, Ecole Polytechnique d'Abomey-Calavi, L'Afrique de l'ouest, 2009.
- [3]- M. Mourabet, « Modélisation et optimisation de l'adsorption des ions fluorure sur des phosphate de calcium », Thèse de Doctorat, Université Ibn-Tofail, Maroc, 2014.
- [4]- B. Beaudoin, « Problématique écotoxicologique actualisée des fluorures dans les eaux municipales », Thèse de Doctorat, Université de Sherbrooke, Canada, 2012.
- [5]- F. Samb, S. Faty et A. Sarr, « Problématique du fluor dans l'alimentation en eau potable du Sénégal, analyse de la situation - proposition de solutions », Projet de fin d'étude en vue d'obtention du diplôme d'Ingénieur de conception, Ecole Supérieure Polytechnique, Université de Dakar, Sénégal, 2003.
- [6]- A. BenNasr, « Performances des procédés physico-chimiques et membranaires pour l'élimination des ions fluorure dans les eaux de forage : application aux eaux tunisiennes », Thèse de Doctorat, Université de Sfax, Tunisie, 2013.
- [7]- M.C. Mustapha, « Spectrochimie et méthodes d'analyse, étude de la résistance au colmatage et de la rétention des composés toxiques par membranes », Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, Algérie, 2013.
- [8]- S. Nourou Diop, « Elimination partielle du fluor et de la salinité des eaux souterraines du bassin arachidier par nanofiltration et par adsorption sur argiles », Thèse de Doctorat, Université de Dakar, Sénégal, 2010.
- [9]- T. Romain, « Le fluor : action, toxicités et sources », Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France, 2017.

- [10]- O. Annane, « Amélioration de la technique de défluoruration par le nouveau procédé d'électrocoagulation bipolaire », Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou, Algérie, 2011.
- [11]- J. Stoneman, L. Wallar et A. Papadopoulos, « La fluoruration de l'eau de consommation au Canada - tendances, avantages et risques », Centre de collaboration nationale en santé environnementale », Canada, 2014.
- [12]- A. Ayachi Omar, « Défluoruration des eaux potables d'Ouargla : Cas de la poudre d'os et de la chaux », Mémoire de Master Académique, Université de Ouargla, Algérie, 2017.
- [13]- A. Zobeidi, « Distribution des ions fluorures dans les eaux et les principaux aliments consommés dans la wilaya d'El-Oued », Mémoire de Magister, Université d'El-Oued, Algérie, 2010.
- [14]- G. Guimard, « La fluorose dentaire : données actuelles et évaluation », Thèse de Doctorat, Université de Nancy 1, France, 2002.
- [15]- G. Linquette, « Production, qualité, gestion et prix de l'eau potable : application à la ville de Nantes », Thèse de Doctorat, Université de Nantes, France, 2003.
- [16]- M. Levy, F. Corbeil, « fluoruration de l'eau : analyse des bénéfices et des risques pour la santé », Institut National de santé de Québec, Canada, 2007.
- [17]- M. Pontie, C. Diawara, A. Lhassani, H. Dach, M. Rumeau, H. Buisson et J.C. Schrotter, « Water defluoridation processes : areview- Application: nanofiltration for large scale pilot plants in the future », *Advances in Fluorine Science*, 2 (2006) 49-80.
- [18]- F. Bouamra, « Déphosphatation des eaux par de nouveaux procédés », Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Polytechnique d'El-Harrach, Algérie, 2018.
- [19]- M. Pontié, J.C. Schrotter, A. Lhassani et C.K. Diawara, « Traitement des eaux destinées à la consommation humaine - Elimination domestique et industrielle du fluor en excès », *Revue Fluor et environnement*, 2006.
- [20]- M. Pontié, H. Bouisson, A. Lhassani et C.K. Diawara, « Filtration membranaire et qualité de l'eau de boisson en Afrique : Cas du fluor au Sénégal », *Article, MSAS*, 2004.

- [21]- M.J. Bunch, V.M. Suresh et T.V. Kumaran, « Fluoride and environment- a review », Procédure de la troisième conférence internationale sur l'environnement et la santé, Université de Madras, Inde, 2003.
- [22]- H. Dach, « Comparison of nanofiltration and reverse osmosis processes for a selective desalination of brackish water feeds », Thèse de Doctorat, Université d' Fès, Maroc, 2008.
- [23]- M. Zarouki, « Etude de l'adsorption dans un système liquide - solide : solution d'ion dicyanoaurate - charbon actif », Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, France, 1990.
- [24]- H. Lounici, L. Adour, H. Grib, D. Belhocine et N. Mameri, « Le fluor dans l'eau potable et la fluorose », Laboratoire des Biotechnologies Environnementales, Ecole Nationale Polytechnique d'El-Harrach, Algérie, 2000.
- [25]- A.V. Jamode, V.S. Sapkal et V.S. Jamode, « Defluoridation of water using inexpensive adsorbents », Thèse de Doctorat, Université d'Amaravati, Inde, 2004.
- [26]- F. Almardini, « Etude de l'adsorption du pesticide bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux : effet compétiteur des matières organiques naturelles », Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France, 2006.
- [27]- S. Bendoyem, « Contribution à l'étude de l'hyperfluoruration des eaux souterraines de la région d'El-Oued (souf) et ses conséquences sur la santé humaine », Mémoire de Master Professionnel, Université d'El-Oued, Algérie, 2015.
- [28]- P. Loganathan, S. Vigneswaran, J. Kandasamy et R. Naidu, « Defluoridation of drinking water using adsorption processes », Journal of Hazardous Materials, Faculty of engineering and information technology, Australie, 2007.
- [29]- J. Salesse, « Etude de la variabilité des concentrations de fluorures dans des parcelles d'essais », Mémoire de Maîtrise, Université du Québec à Chicoutimi, Canada, 2008.
- [30]- K. Sasaki, M. Yoshida, B. Ahmmad, N. Fukumoto et T. Hirajima, « Sorption of fluoride on partially calcined dolomite », Colloids and Surface A : Physicochemical and Engineering Aspects, 435 (2013) 56-62.
- [31]- S.E. Ghazy et A.H.M. Gad, « Lead separation by sorption onto powdered marble waste », Arabian Journal of Chemistry, 2010.

[32]- M. Hadioui, « Synthèse d'hydroxyapatite et de silices greffées pour l'élimination de métaux toxiques en solution aqueuse », Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, France, 2007.

[33]- M. Abdallah, A. Hijazi, M. Hamieh, M. Alameh, J. Toufaily et H. Rammal , « Treatment of industrial wastewater using a natural and biodegradable adsorbent based on Eucalyptus », Laboratoire des Matériaux, Catalyse, Environnement et méthodes analytiques (MCEMA), Liban, 2016.

[34]- M. Laabd, A. El Jaouhari, H. Chafai, N. Aarab, M. Bazzaoui et A. Albourine, « Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline (Titel) », Journal of Materials and Environmental Science, 6 (4) (2015) 1049 -1059.

[35]- F. Bouchemal et S. Achour, « Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre », Larhyss Journal, 6 (2007) 81-89.

[36]- N. Nordine, « Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. Analyse cinétique et thermodynamique », Thèse de Doctorat, Université Djillali Liabès de Sidi-Bel-Abbès, Algérie, 2018.

[37]- M. BENNAJAH, « Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation /électroflotation en réacteur airlift », Thèse de Doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, France, 2007.

[38] -M. Mazet, O. Dusart, M. Roger et D. Dussoubs-Marmier, « Elimination de colorants de l'industrie textile par des sciures de bois », Journal of Water Science, 1990.

## Résumé

Cette recherche a pour objective de réduire la concentration des ions fluorures dans l'eau potable, qui affecte les humains dans le monde entier. Plusieurs méthodes sont utilisées pour la défluoruration de l'eau potable, dont :

Les processus d'adsorption sont généralement jugés intéressants en raison de leur efficacité, de leur commodité, facilitée d'utilisation, simplicité de conception et pour des raisons économiques et environnementales.

La défluoruration par adsorption a été étudiée sur la poudre de marbre. Les paramètres tels que : la masse d'adsorbant, le pH, la concentration initiale du fluor et la température ont été étudiés. Cette étude confirme que la poudre de marbre est un adsorbant très intéressant pour la défluoruration des eaux.

**Mots clés :** fluorure, défluoruration, adsorption

## Abstract

The objective of this research is to reduce the concentration of fluoride ions in drinking water; that affects humans around the world. Several methods are used for the defluoridation of drinking water, including :

The adsorption processes are generally considered interesting because of their efficiency, their convenience, ease of use, simplicity of design and for economic and environmental reasons. Defluoridation by adsorption was studied on marble powder. Parameters such as adsorbent mass, pH, initial fluorine concentration, temperature were studied. This study confirms that marble powder is a very interesting adsorbent for defluoridation of water.

**Key words:** fluoride, defluoridation, adsorption

## ملخص

لهدف من هذا البحث هو تقليل تركيز أيونات الفلوريد في ماء صالح للشرب؛ الذي يؤثر على البشر في جميع أنحاء العالم. تستخدم عدة طرق لنزع الفليور من مياه الشرب ، بما في ذلك :

تعتبر عمليات الامتزاز مثيرة للاهتمام بشكل عام بسبب كفاءتها وراحتها وفعاليتها. سهولة الاستخدام، بساطة التصميم، ولأسباب اقتصادية وبيئية. تمت دراسة إزالة التعرق بالامتزاز على مسحوق الرخام ، وتمت دراسة معاملات مثل الكتلة الممتصة ، ودرجة الحموضة ، وتركيز الفلور الأولي ، ودرجة الحرارة. تؤكد هذه الدراسة أن المسحوق الرخامي هو مادة ماصة مثيرة للاهتمام للغاية لنزع الماء من الماء

**الكلمات الرئيسية:** الفلوريد، التعرق، الامتزاز